

JP2000267282

Title:
POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive photosensitive compsn. which has high resolution and high sensitivity, which hardly produces a rough surface state, which has high dry etching durability and which gives an excellent resist pattern having a good squareness property of the profile by using a ternary resin having a specified structure and a specified compd. which produces an acid. **SOLUTION:** This compsn. contains (a) at least one kind of compd. expressed by formula I, II or the like which produces sulfonic acid by irradiation of active rays or radiation and (b) a resin which contains recurring units or the like expressed by formulae III and IV and which decomposes by the effect of an acid to increase solubility in an alkali developer. In formulae I, II, each of R1 to R5 may be same as or different from others, and is a hydrogen atom, alkyl group or the like, X is a specified anion of benzene sulfonic acid, naphthalene sulfonic acid or anthracene sulfonic acid, in formulae III, IV, R21 is a hydrogen atom or methyl group, R24 is a hydrogen atom, halogen atom or the like, (n) is an integer 1 to 3, each of R'1 and R'2 is a hydrogen atom or alkyl group, W is a divalent org. group, and R'3 is a chain alkyl group, cyclic alkyl group or the like.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-267282
(P2000-267282A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 112 頁)

(21) 出願番号 特願平11-74059

(22) 出願日 平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

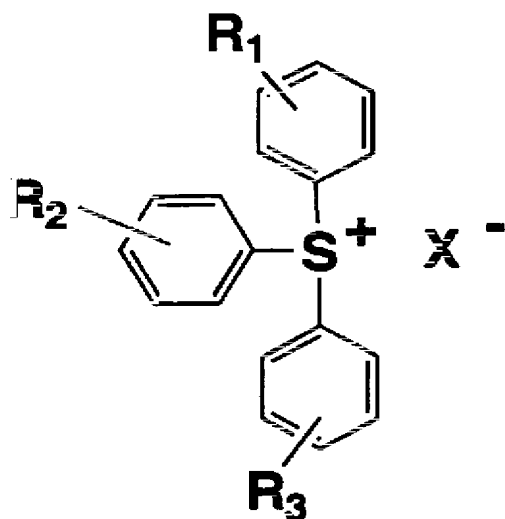
【課題】 高解像力、高感度で、表面ザラツキが少なく、ドライエッチング耐性が高い、しかも矩形性の高い優れたレジストパターンが得られるポジ型感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 活性光線または放射線の照射により、スルホン酸を発生する特定の化合物、及び (b) 特定の3種類の繰り返し構造単位を含む、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有するポジ型感光性組成物が提供される。

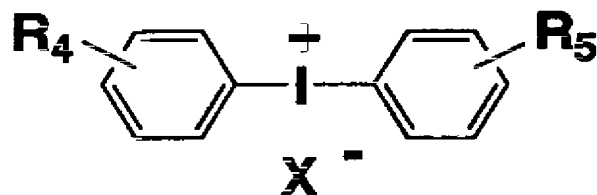
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 活性光線又は放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6) 及び (A-7) で表される化合物のうち少なくとも1種、及び (b) 下記一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される繰り返し構造単位若しくは下記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で表される繰り返し構造単位を含む、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



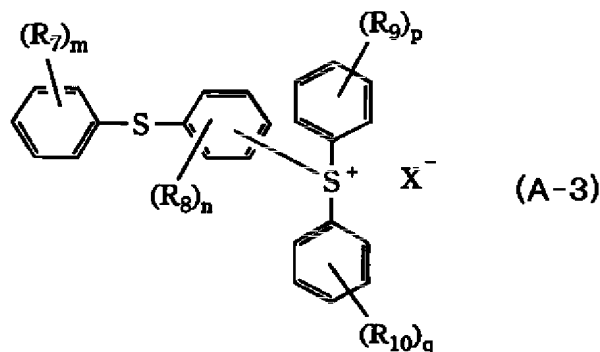
(A-1)



(A-2)

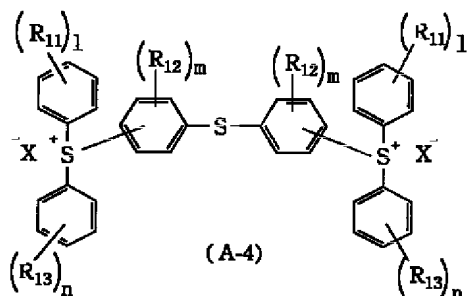
式 (A-1)、(A-2) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 はアルキル基、又はアリール基を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するか、1～5個のハロゲン原子を有するか、若しくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～10のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【化2】



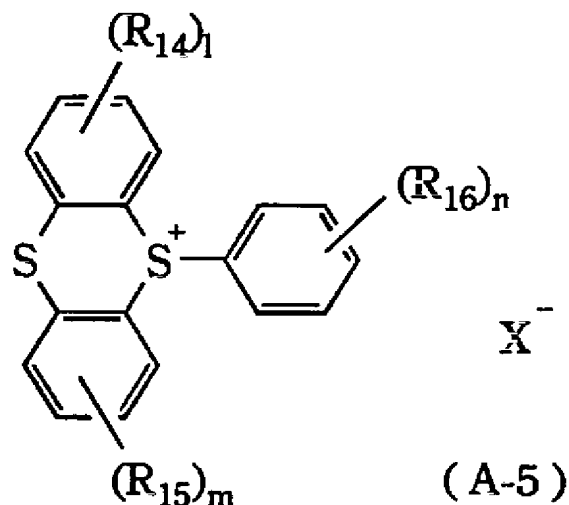
式 (A-3) 中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数 8 個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 1 個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 4～7 個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 2 個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数 1～3 個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 3 個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。 m 、 n 、 p 及び q は、各々 1～3 の整数を示す。

【化 3】



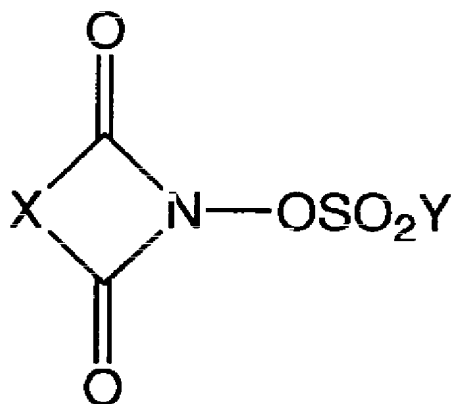
式 (A-4) 中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は前記と同義である。 1 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3 の整数を示す。 1 、 m 及び n が各々 2 又は 3 の場合、2～3 個の $R_{11} \sim R_{13}$ のうちの各々の 2 個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む 5～8 個の元素から成る環を形成してもよい。

【化 4】



式 (A-5) 中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は前記と同義である。 1 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3 の整数を示す。 1 、 m 及び n が各々 2 又は 3 の場合、2～3 個の $R_{14} \sim R_{16}$ のうちの各々の 2 個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む 5～8 個の元素から成る環を形成してもよい。

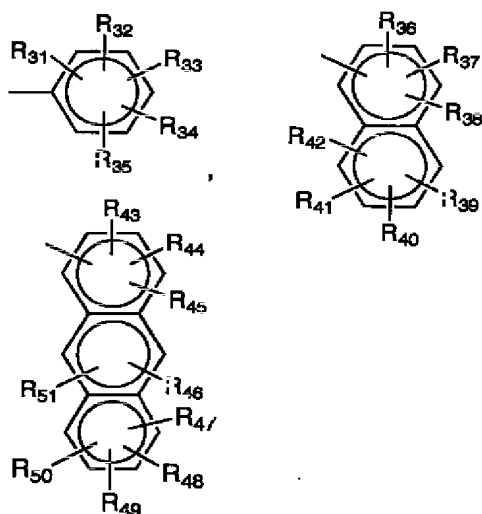
【化 5】



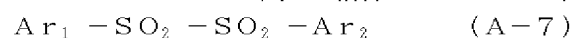
(A-6)

式(A-6)中、Yは置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、

【化6】

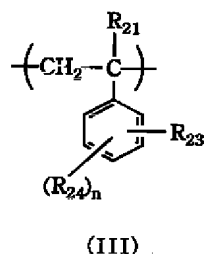
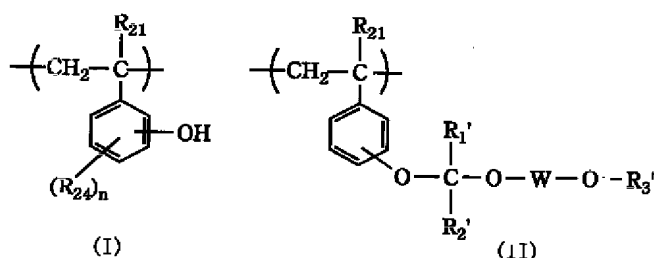


で表される基を示す($R_{31} \sim R_{51}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アシロキシ基、アラルキル基もしくはアルコキシカルボニル基、又はホルミル基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、もしくはシアノ基を示し、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{42}$ 及び $R_{43} \sim R_{51}$ はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素及び／又はヘテロ原子からなる5～8員環を形成していてもよい)。また、Yは別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよい。Xは置換基を有していてもよい直鎖、分岐アルキレン基、置換基を有していてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリーレン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。また、Xは別のイミドスルホネート残基と結合していてもよい。



式(A-7)中、 Ar_1 、 Ar_2 は、同一でも異なってもよく、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【化7】



式 (I) ~ (III) 中、 R_{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{23} は酸の作用により分解しない基を表し、 R_{24} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。 n は 1 ~ 3 の整数を表す。式 (II) 中、 R'_{1} 、 R'_{2} は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 W は 2 価の有機基を表し、 R'_{3} は、総炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよい鎖状アルキル基、総炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよい環状アルキル基、総炭素数 6 ~ 30 の置換基を有してもよいアリール基、又は総炭素数 7 ~ 30 の置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【請求項 2】 前記式 (II) の R'_{3} が、総炭素数 11 ~ 20 の置換基を有してもよい鎖状アルキル基、総炭素数 11 ~ 20 の置換基を有してもよい環状アルキル基、総炭素数 11 ~ 30 の置換基を有してもよいアリール基、又は総炭素数 12 ~ 30 の置換基を有してもよいアラルキル基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】 前記式 (II) の R'_{3} が、総炭素数 11 ~ 18 の置換基を有してもよい鎖状アルキル基、総炭素数 11 ~ 18 の置換基を有してもよい環状アルキル基、総炭素数 11 ~ 25 の置換基を有してもよいアリール基、又は総炭素数 12 ~ 25 の置換基を有してもよいアラルキル基を表すことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 4】 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量 3000 以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトリソレジスト組成物としては、米国特許第 4,491,628 号、欧州特許第 249,139 号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る 3 成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる 2 成分系に大別できる。これら 2 成分系あるいは 3 成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0004】ここで、上記のようなポジ型化学増幅レジストにおいて用いられる酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂として、特開平 8-123032 号公報には、酸分解性基としてアセタール基を含むモノマーと、ヒドロキシスチレンと、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等がベンゼン環に置換したスチレンとを含有する 3 元系共重合体が用いられている。しかしながら、この樹脂を、ポジ型化学増幅レジストにおける酸分解性基含有樹脂として用いても、未だ解像力に改良の余地があった。最近、半導体デバイスの高集積

化が一層進んでいる現状から、ポジ型化学増幅レジストにおいても一層の高解像度化が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高解像力、高感度で、表面ザラツキが少なく、ドライエッチング耐性が高く、しかも矩形性のよい優れたレジストパターンが得られるポジ型感光性組成物を提供することにある。

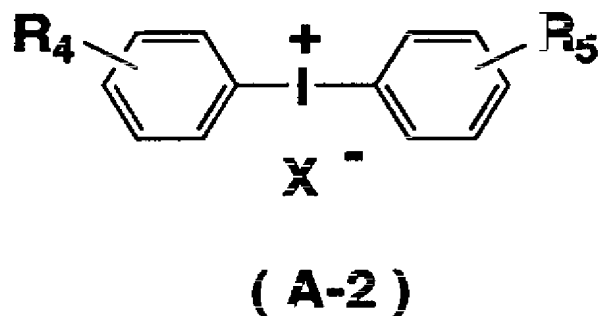
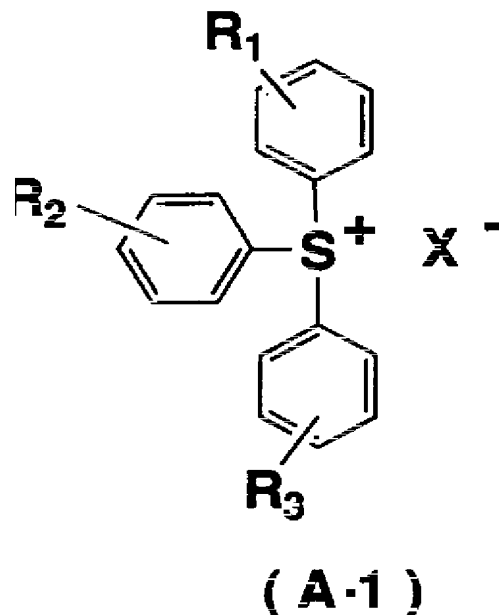
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が、ポジ型化学増幅系において、特定の構造を有する3元系の樹脂と下記の酸を発生する特定の化合物とを用いることで達成されることを見いだした。即ち、本発明は、下記構成である。

(1) (a) 活性光線又は放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)及び(A-7)で表される化合物のうち少なくとも1種、及び(b)下記一般式(I)及び一般式(II)で表される繰り返し構造単位若しくは下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で表される繰り返し構造単位を含む、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0007】

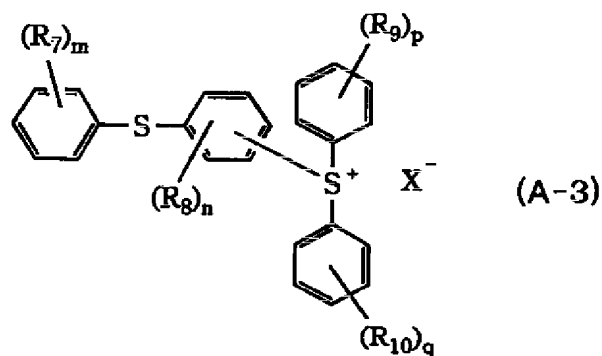
【化8】



【0008】式(A-1)、(A-2)中、 $R_1 \sim R_5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 はアルキル基、又はアリール基を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するか、1～5個のハロゲン原子を有するか、若しくは直鎖状、分岐状、又は環状の炭素数1～10のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0009】

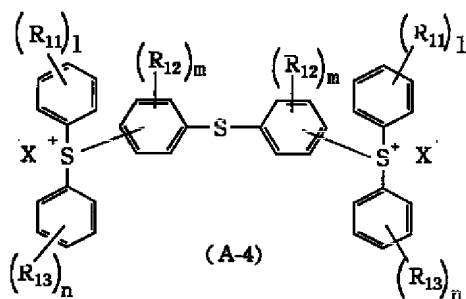
【化9】



【0010】式(A-3)中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。 m 、 n 、 p 及び q は、各々1～3の整数を示す。

【0011】

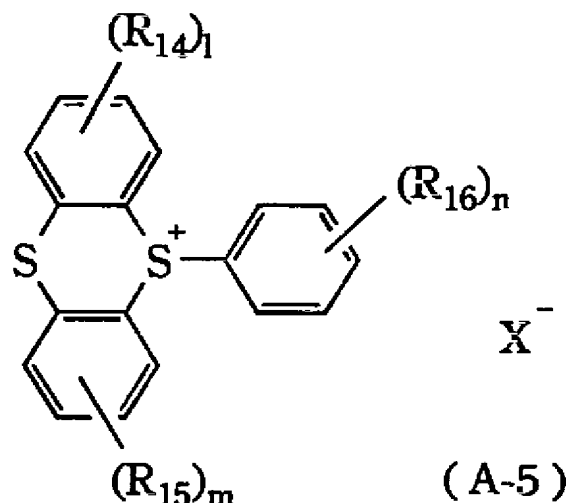
【化10】



【0012】式(A-4)中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は前記と同義である。 1 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。 1 、 m 及び n が各々2又は3の場合、2～3個の $R_{11} \sim R_{13}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

【0013】

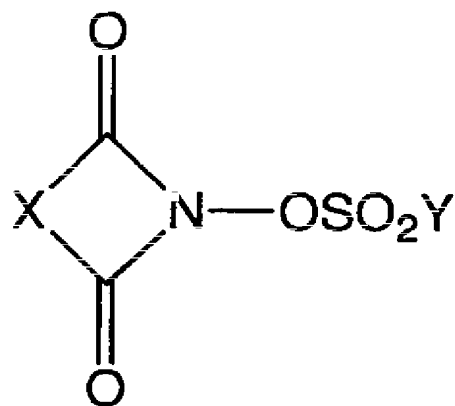
【化11】



【0014】式(A-5)中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は前記と同義である。 1 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。 1 、 m 及び n が各々2又は3の場合、2～3個の $R_{14} \sim R_{16}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

【0015】

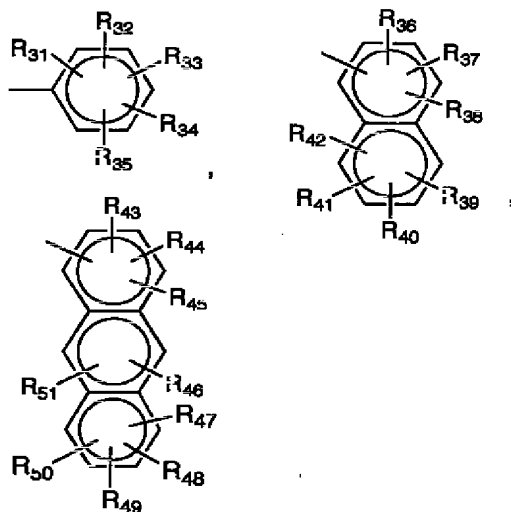
【化12】



【0016】式(A-6)中、 Y は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、

【0017】

【化13】



【0018】で表される基を示す ($R_{31} \sim R_{51}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アシロキシ基、アラルキル基もしくはアルコキ

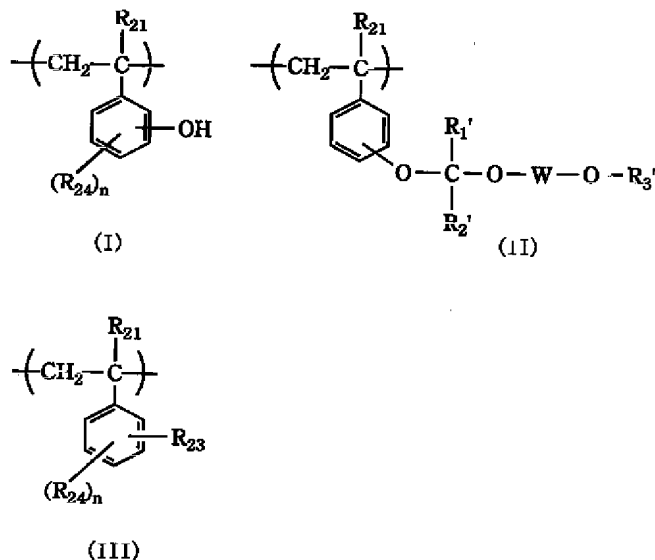
シカルボニル基、又はホルミル基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、もしくはシアノ基を示し、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{42}$ 及び $R_{43} \sim R_{51}$ はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素及び/又はヘテロ原子からなる5～8員環を形成してもよい)。また、Yは別のイミドスルホネート化合物の残基と結合しているもよい。Xは置換基を有しているもよい直鎖、分岐アルキレン基、置換基を有しているもよいヘテロ原子を含んでもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよいヘテロ原子を含んでもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリーレン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。また、Xは別のイミドスルホネート残基と結合しているもよい。



式 (A-7) 中、 Ar_1 、 Ar_2 は、同一でも異なってもよく、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0019】

【化14】



【0020】式 (I) ~ (III) 中、 R_{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{23} は酸の作用により分解しない基を表し、 R_{24} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。 n は1～3の整数を表す。式 (II) 中、 R'_1 、 R'_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Wは2価の有機基を表し、 R'_3 は、総炭素数1～20の置換基を有してもよい鎖状アルキル基、総炭素数3～20の置換基を有してもよい環状アルキル基、総炭素数6～30の置換基を有してもよいアリーール基、又は総炭素数7～30の置換基を有してもよいアラルキル基を表す。(2) 前記式 (II) の R'_3 が、総炭素数11～20の置換基を有して

もよい鎖状アルキル基、総炭素数11～20の置換基を有してもよい環状アルキル基、総炭素数11～30の置換基を有してもよいアリーール基、又は総炭素数12～30の置換基を有してもよいアラルキル基を表すことを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型感光性組成物。

(3) 前記式 (II) の R'_3 が、総炭素数11～18の置換基を有してもよい鎖状アルキル基、総炭素数11～18の置換基を有してもよい環状アルキル基、総炭素数11～25の置換基を有してもよいアリーール基、又は総炭素数12～25の置換基を有してもよいアラルキル基を表すことを特徴とする上記 (1) または (2) に記載のポジ型感光性組成物。

(4) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中

での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(3)に記載のポジ型感光性組成物。

【0021】上記のように、光酸発生剤として上記特定の構造を有する化合物と特定の3種の繰り返し単位を有する樹脂を用いることにより、化学増幅型レジストにおいて、見事に高い解像力が得られ、且つ光感度が高く、高い矩形性の優れたレジストパターンが得られた。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(a) 光酸発生剤

一般式(A-1)～(A-3)で示される光酸発生剤前記一般式(A-1)～(A-3)における、 $R_1 \sim R_6$ 及び $R_7 \sim R_{10}$ のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

【0023】置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。本発明で使用される一般式(A-1)～(A-3)で表わされるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン、 X^- として、分岐状又は環状の炭素数8個以上、好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するか、1～5個のハロゲン原子を有するか、若しくは直鎖状、分岐状又は環状

の炭素数1～10個のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸(上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸)の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基又はエステル基の方が好ましい。また、ハロゲン原子を有するものも好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

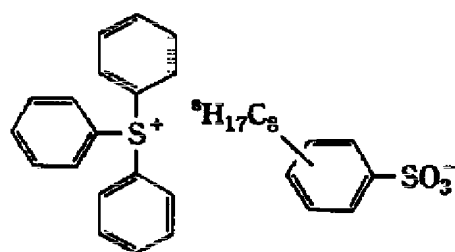
【0024】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1～3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1～3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0025】また、 X^- で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、炭素数6～10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。

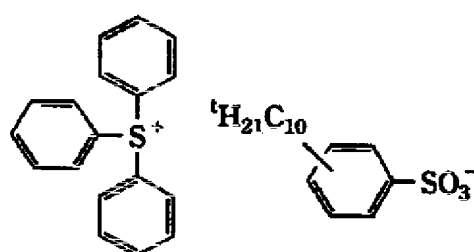
【0026】以下に、これらの化合物の具体例(A-1-1)～(A-1-66)、(A-2-1)～(A-2-59)、(A-3-1)～(A-3-35)を示すが、これに限定されるものではない。

【0027】

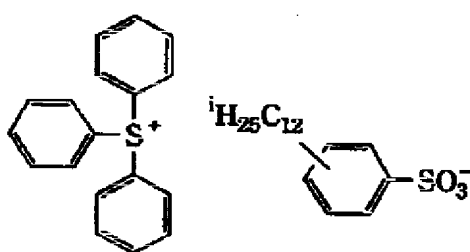
【化15】



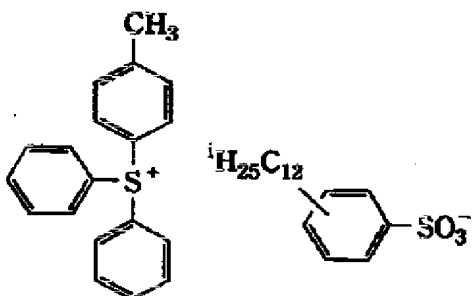
(A-1-1)



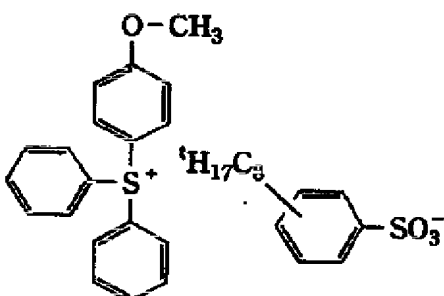
(A-1-2)



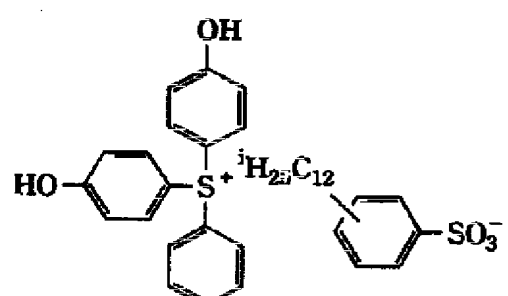
(A-1-3)



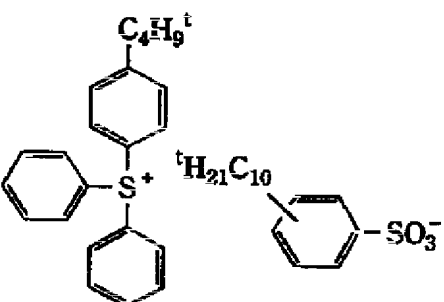
(A-1-4)



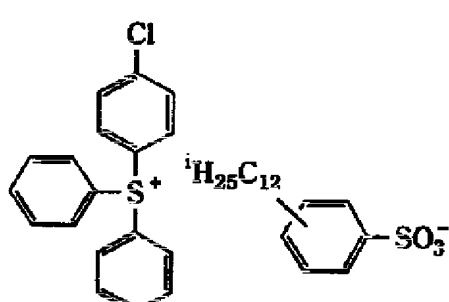
(A-1-5)



(A-1-6)



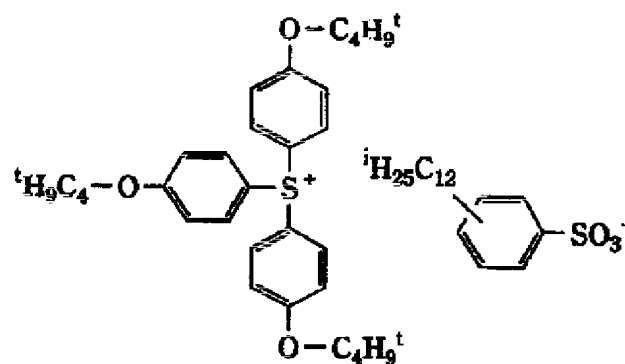
(A-1-7)



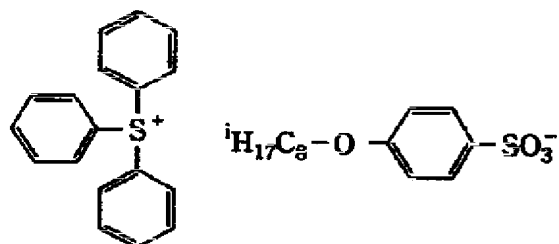
(A-1-8)

【0028】

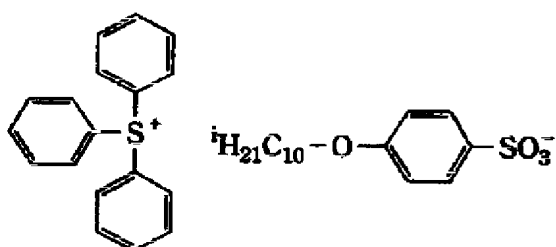
【化16】



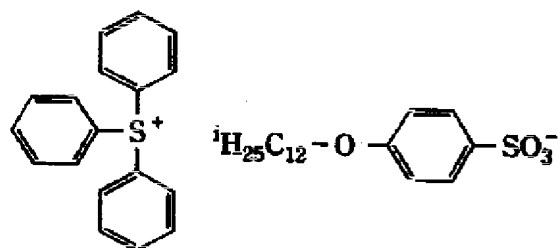
(A-1-9)



(A-1-10)



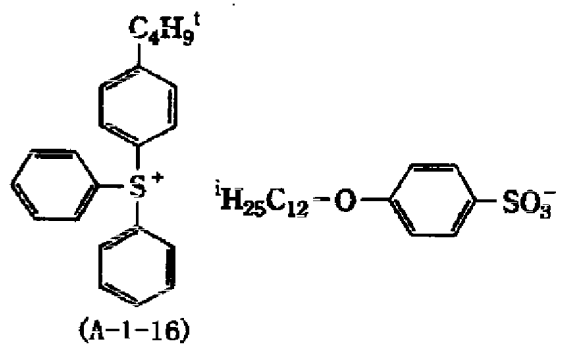
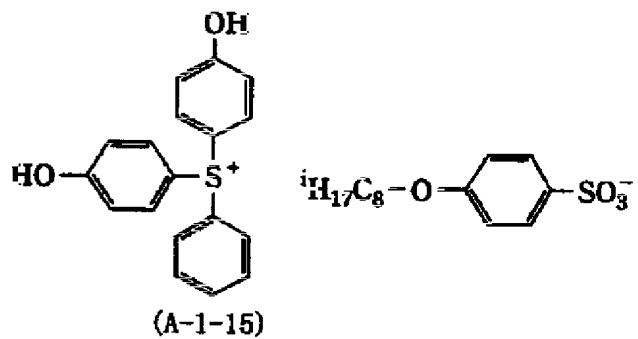
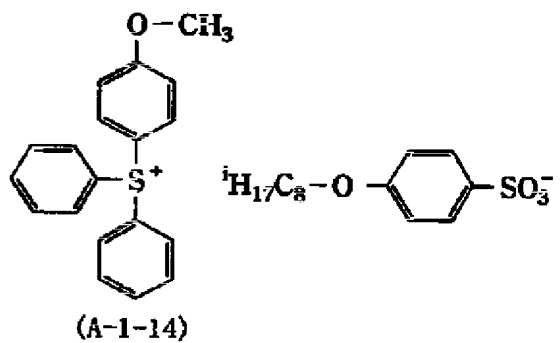
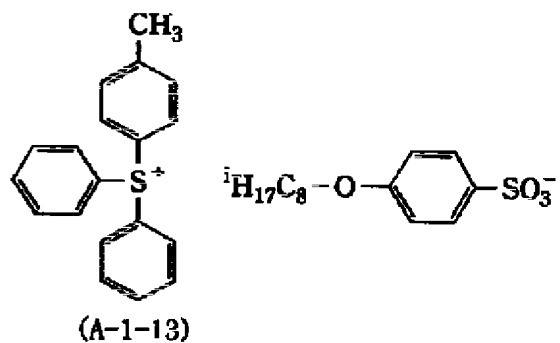
(A-1-11)



(A-1-12)

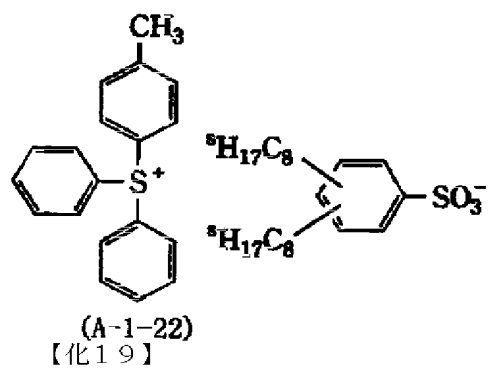
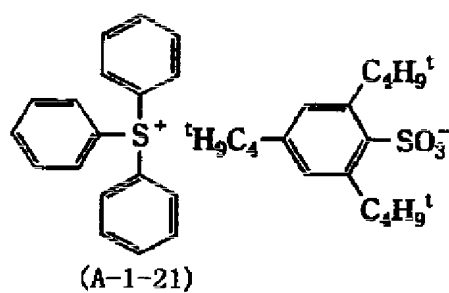
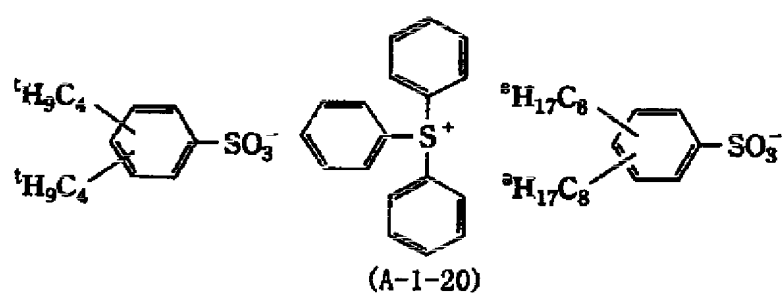
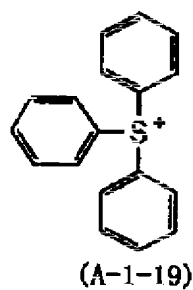
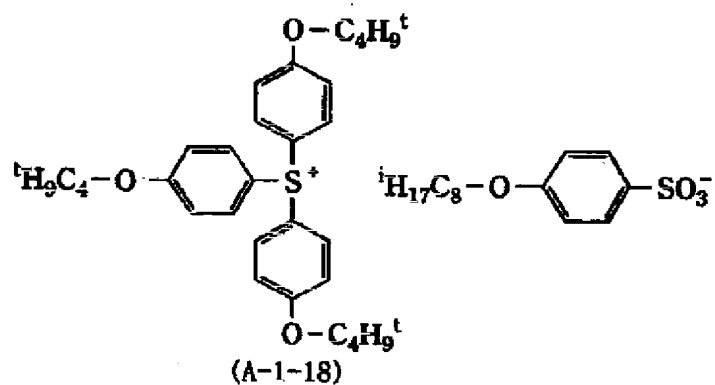
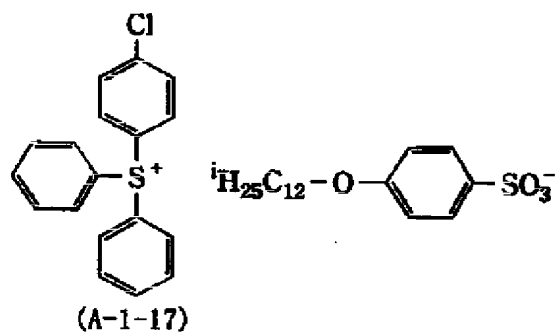
【0029】

【化17】



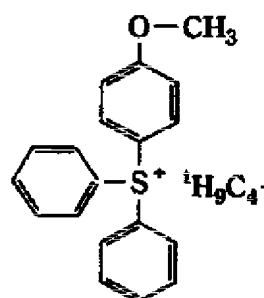
【0030】

【化18】

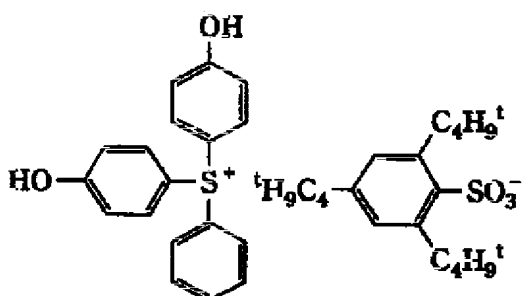


【0031】

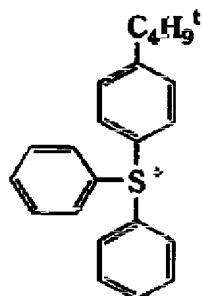
【化19】



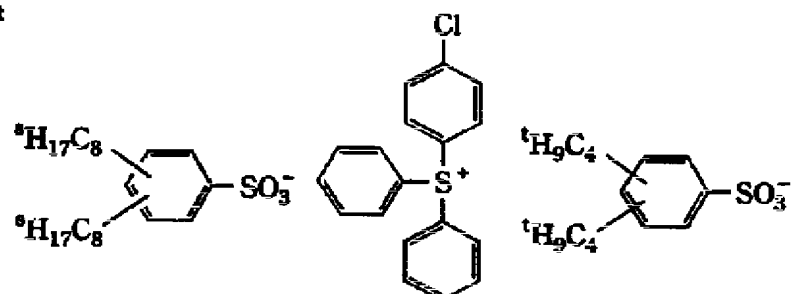
(A-1-23)



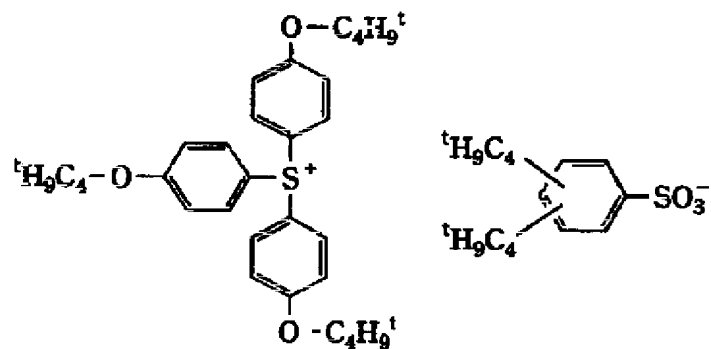
(A-1-24)



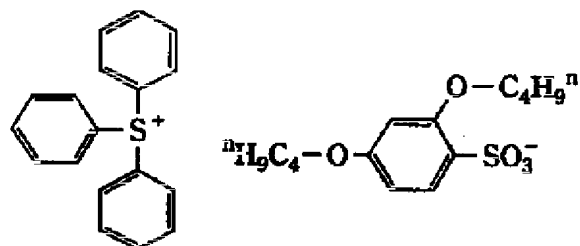
(A-1-25)



(A-1-26)



(A-1-27)



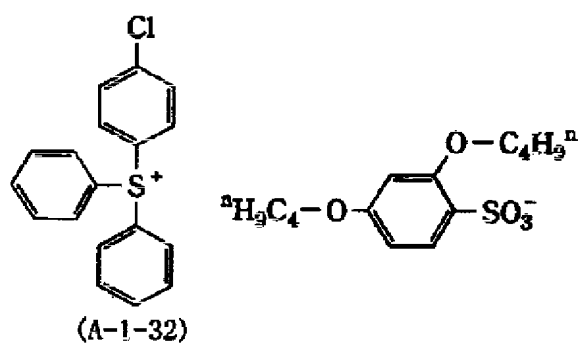
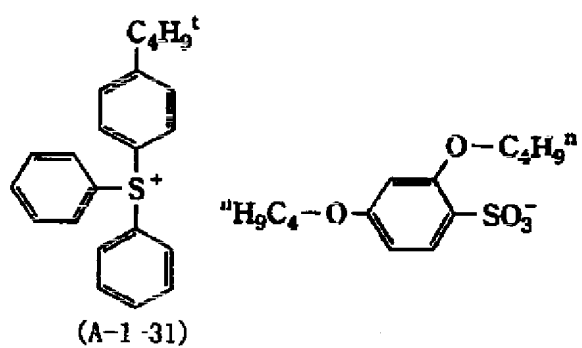
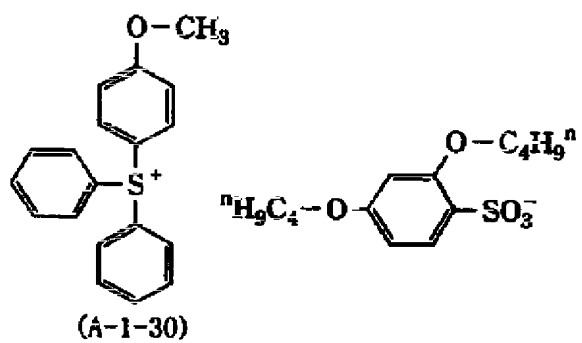
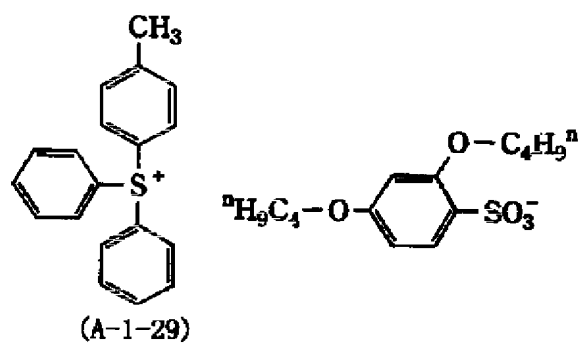
(A-1-28)

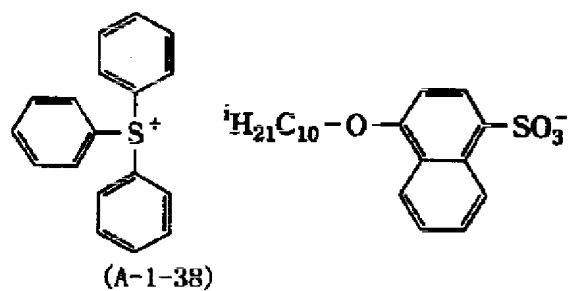
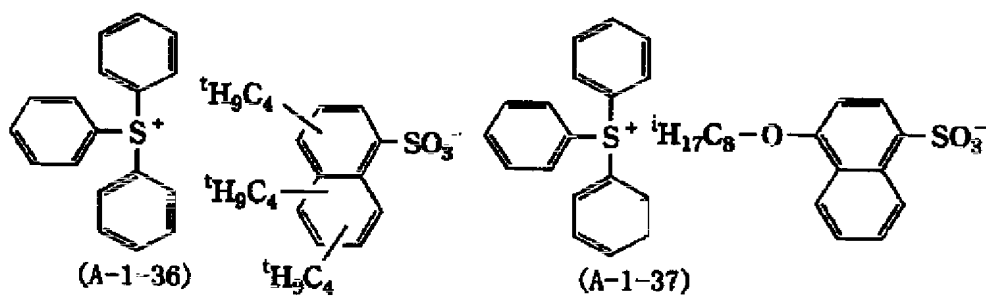
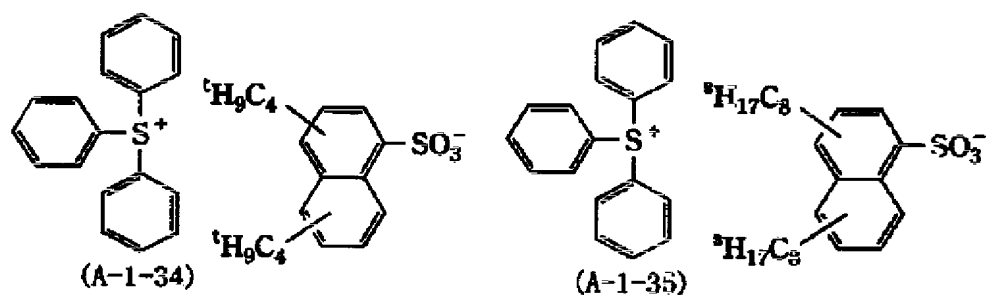
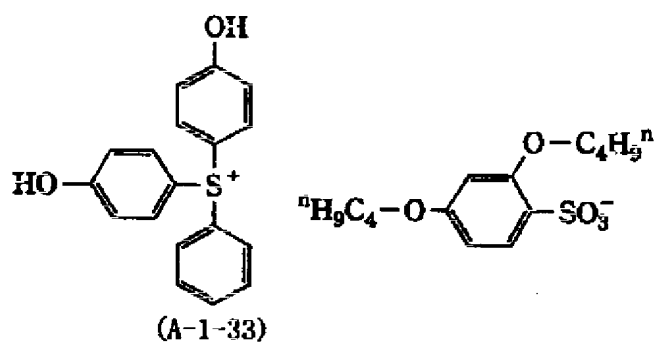
【0032】

【化20】

【0033】

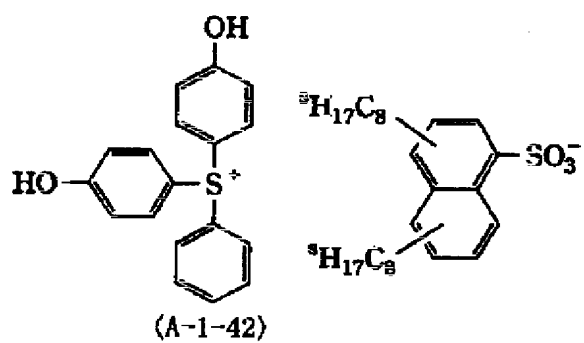
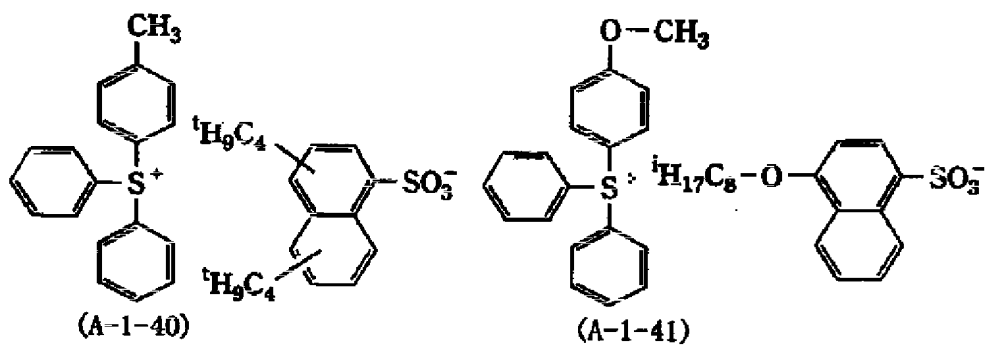
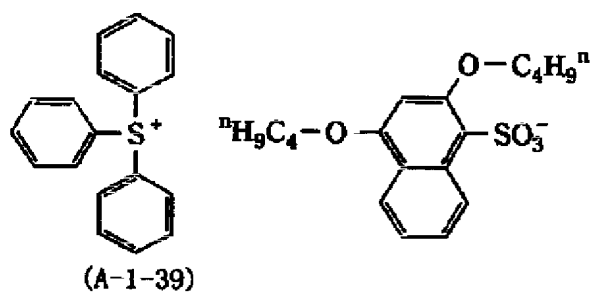
【化21】





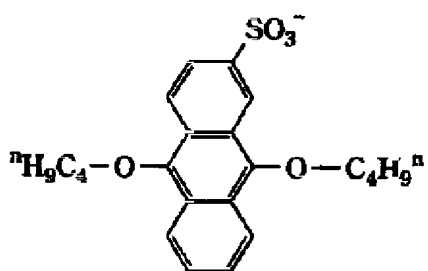
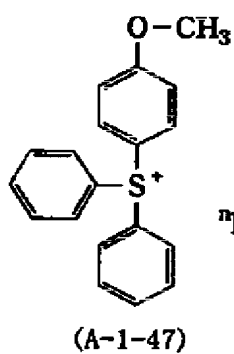
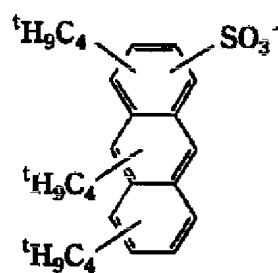
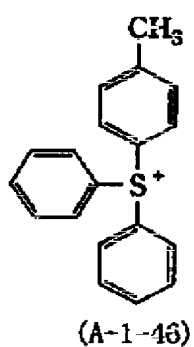
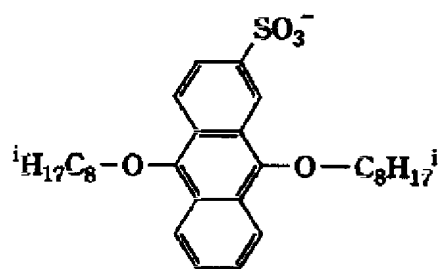
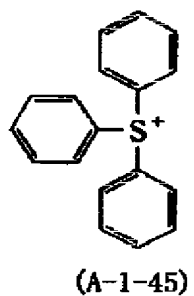
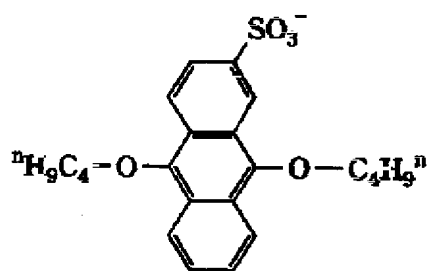
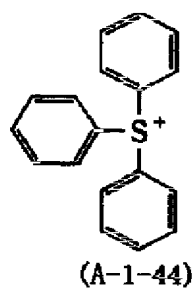
【0034】

【化22】



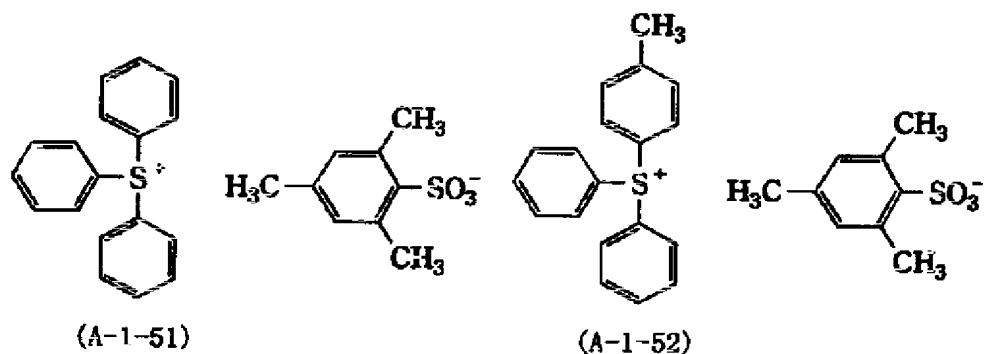
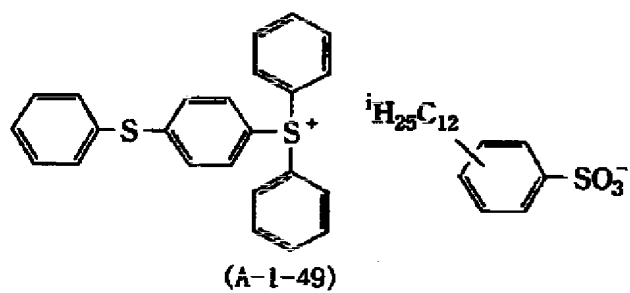
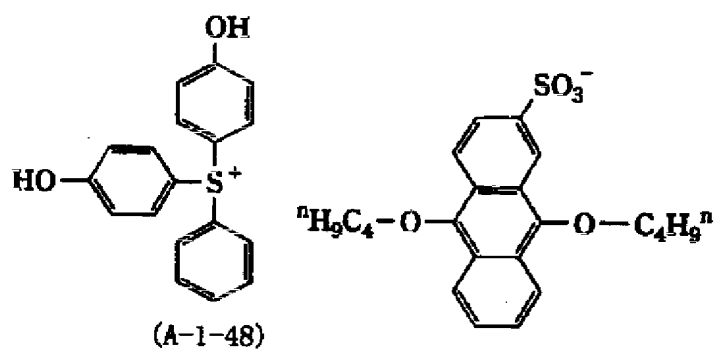
【0035】

【化23】



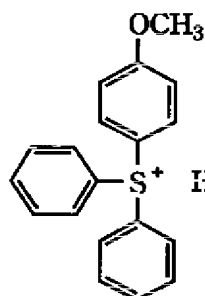
【 0 0 3 6 】

【 化 2 4 】

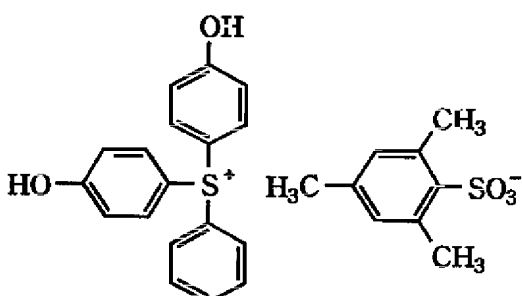


【0037】

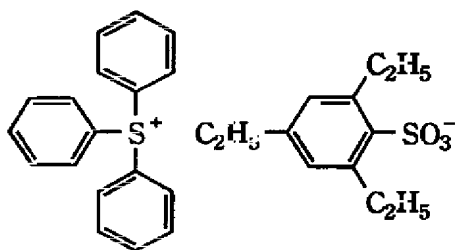
【化25】



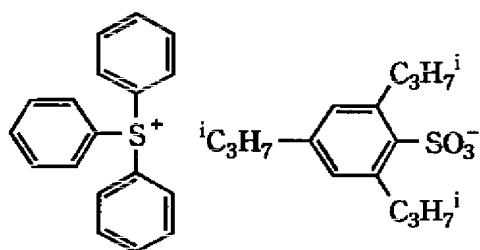
(A-1-53)



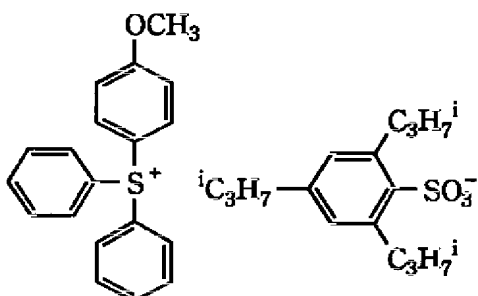
(A-1-54)



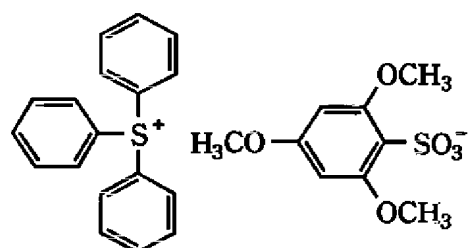
(A-1-55)



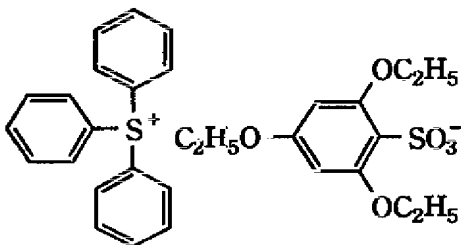
(A-1-56)



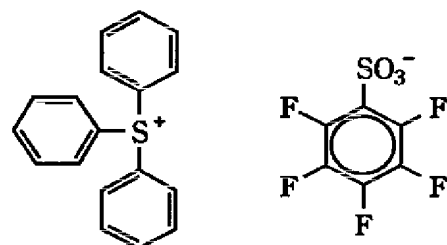
(A-1-57)



(A-1-58)



(A-1-59)



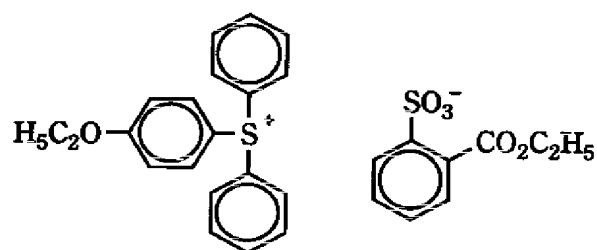
(A-1-60)

【0038】

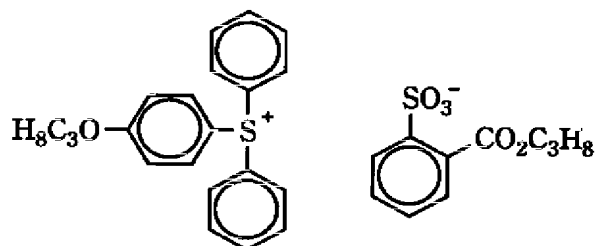
【化26】

【0039】

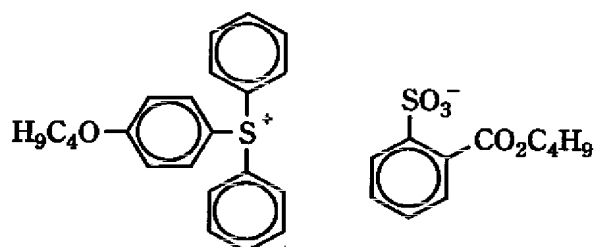
【化27】



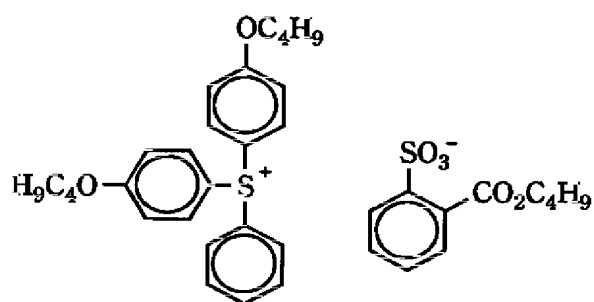
(A-1-61)



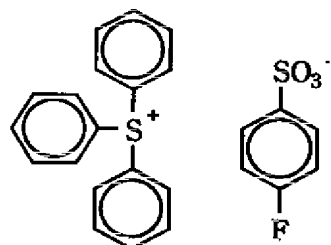
(A-1-62)



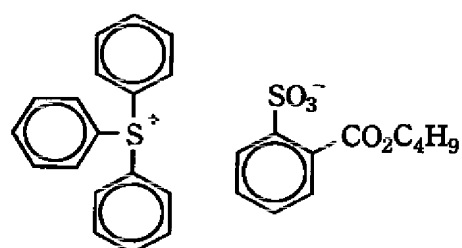
(A-1-63)



(A-1-64)



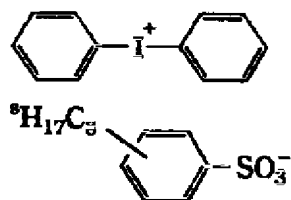
(A-1-65)



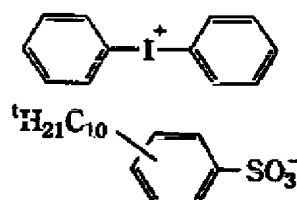
(A-1-66)

【0040】

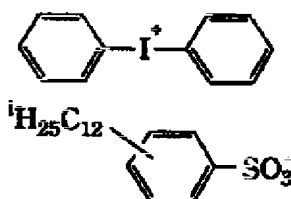
【化28】



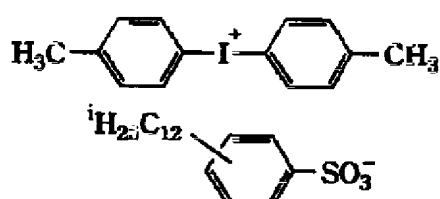
(A-2-1)



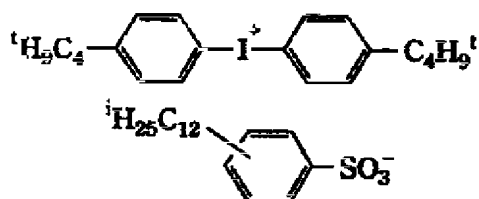
(A-2-2)



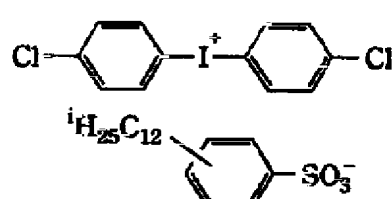
(A-2-3)



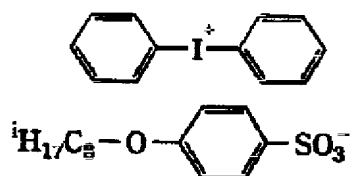
(A-2-4)



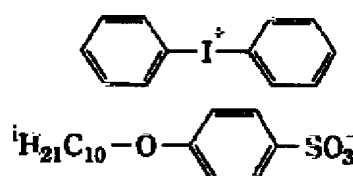
(A-2-5)



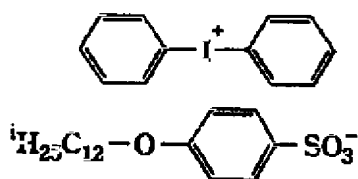
(A-2-6)



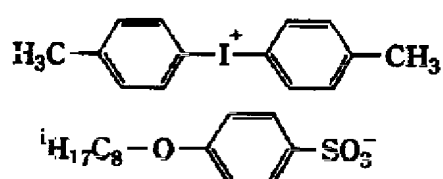
(A-2-7)



(A-2-8)



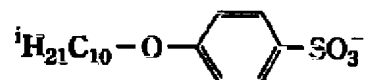
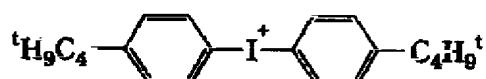
(A-2-9)



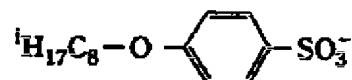
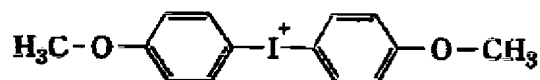
(A-2-10)

【0041】

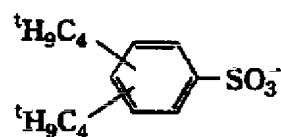
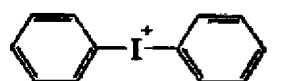
【化29】



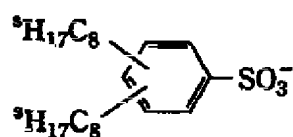
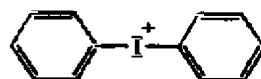
(A-2-11)



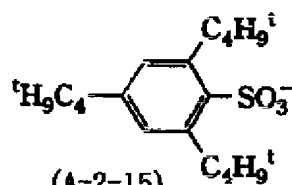
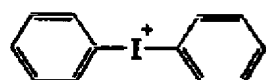
(A-2-12)



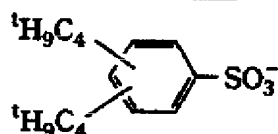
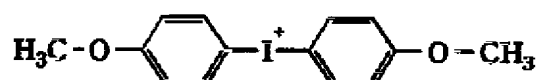
(A-2-13)



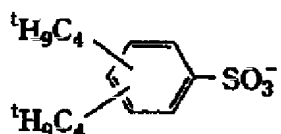
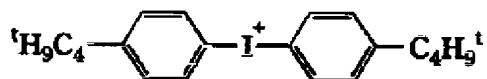
(A-2-14)



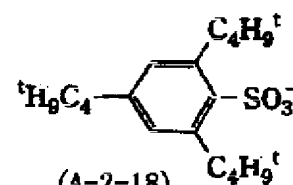
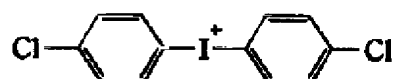
(A-2-15)



(A-2-16)



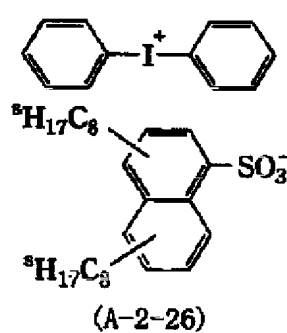
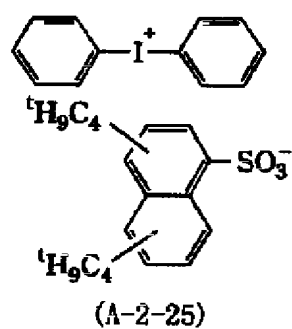
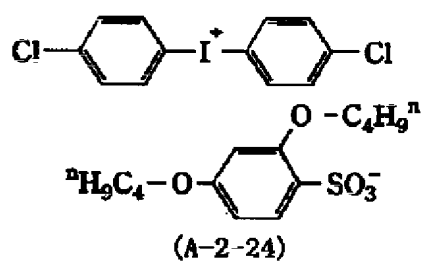
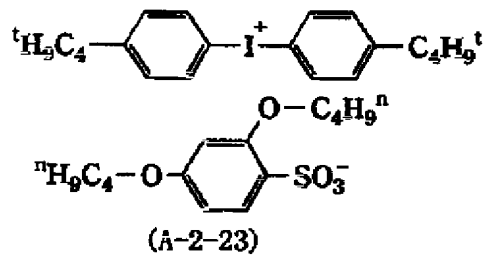
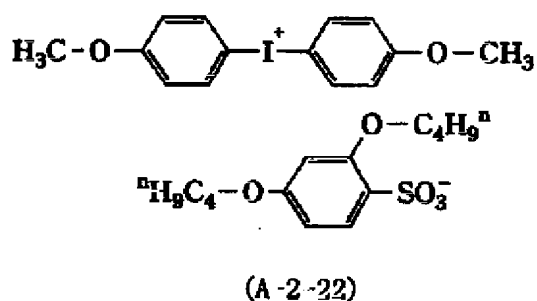
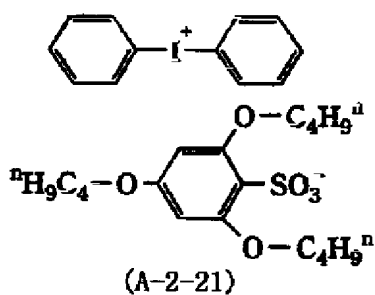
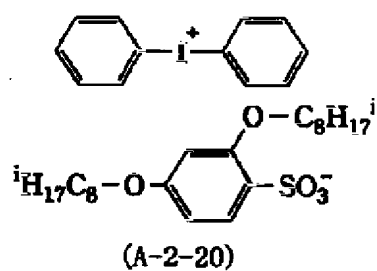
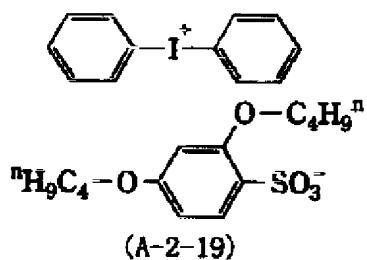
(A-2-17)



(A-2-18)

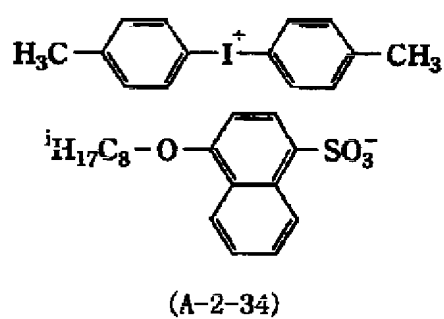
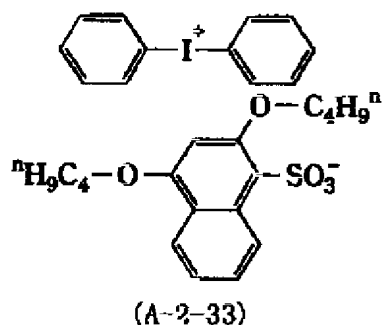
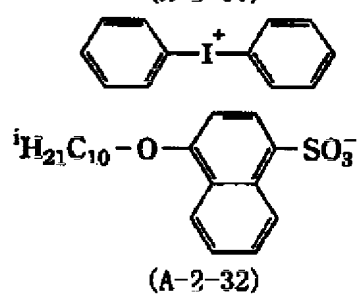
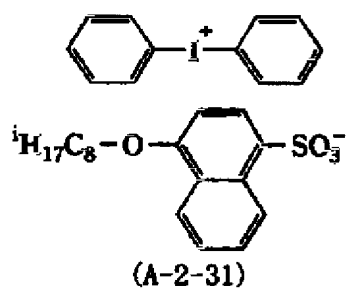
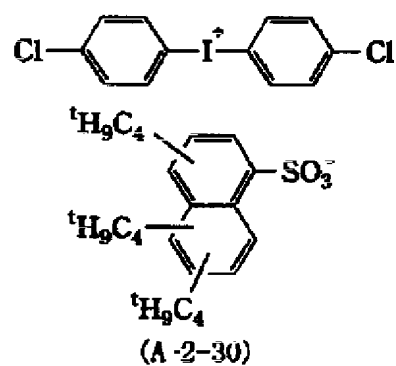
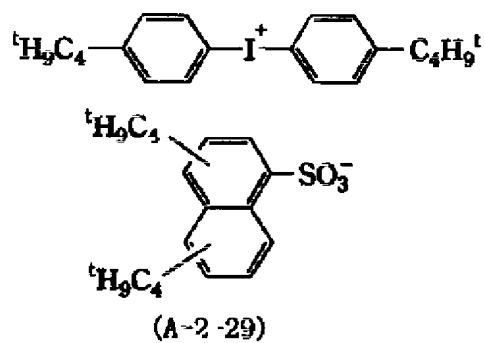
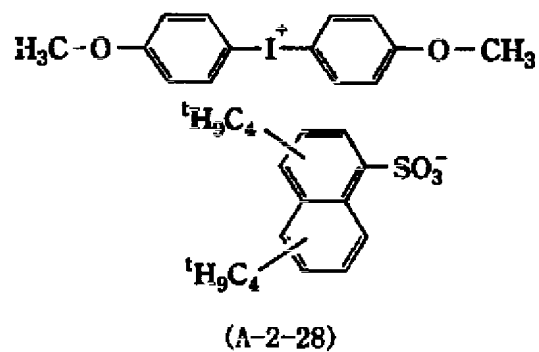
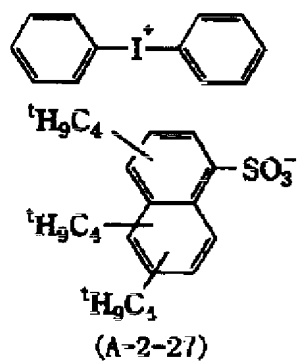
【0042】

【化30】



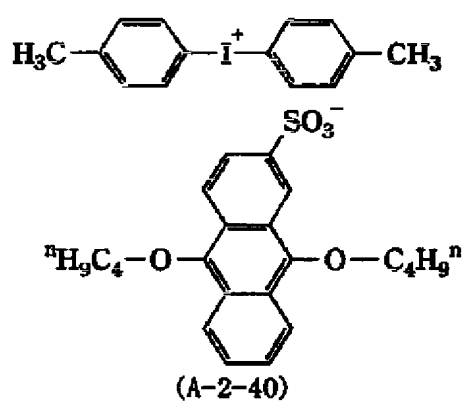
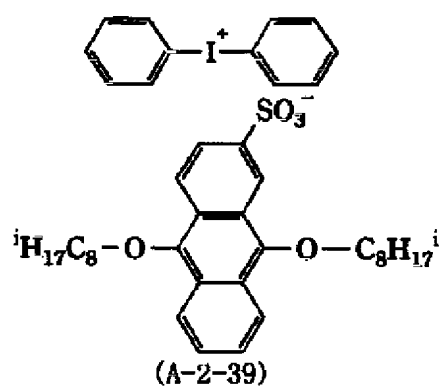
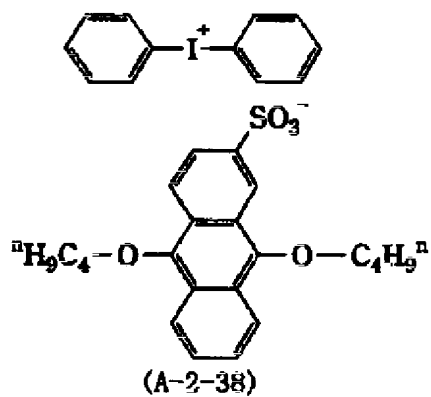
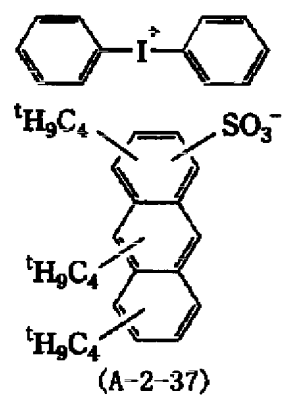
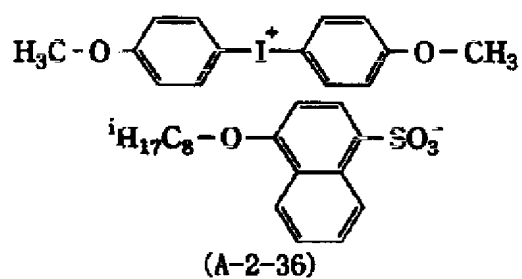
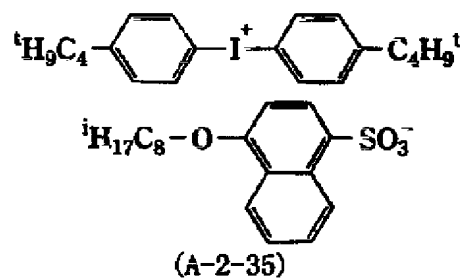
【0043】

【化31】



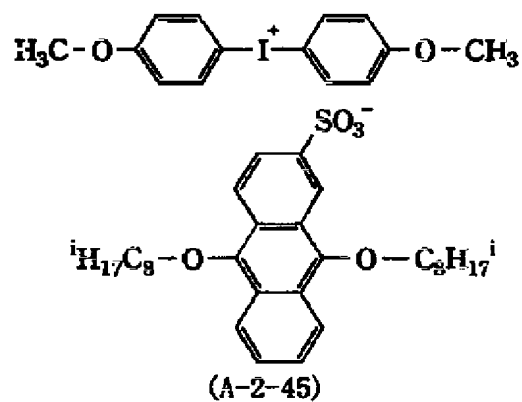
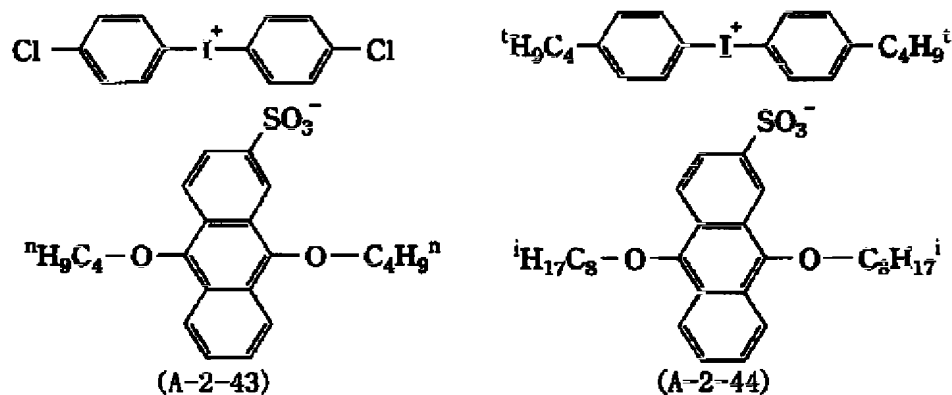
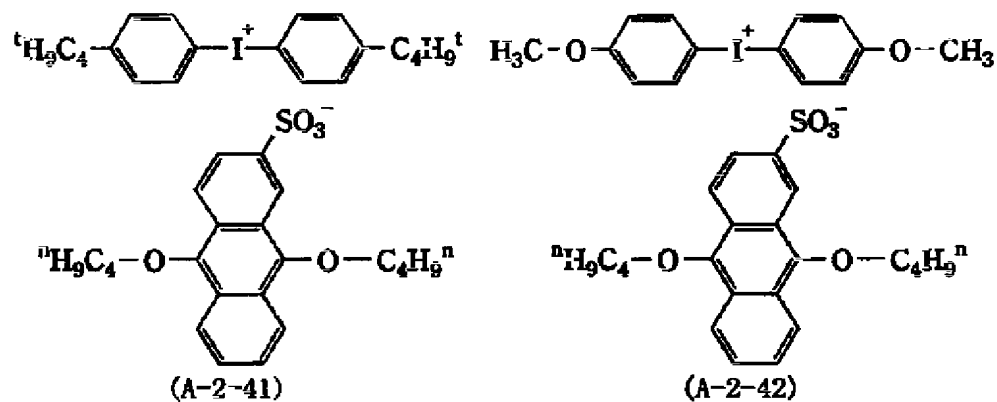
【0044】

【化32】



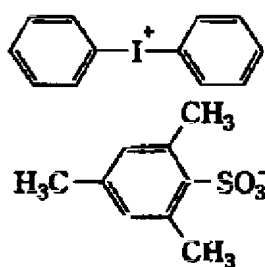
【0045】

【化33】

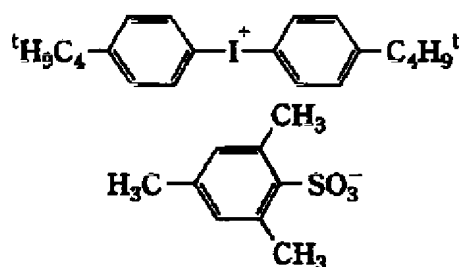


【0046】

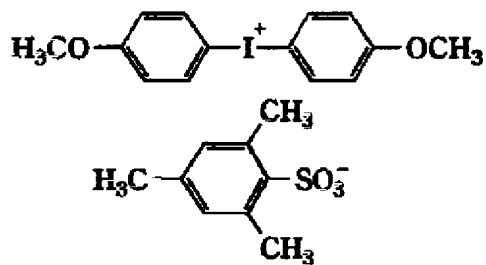
【化34】



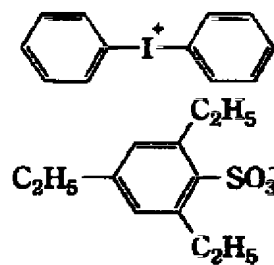
(A-2-46)



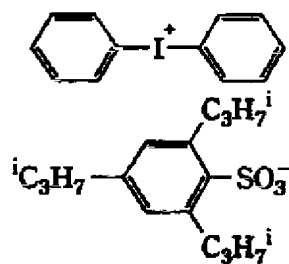
(A-2-47)



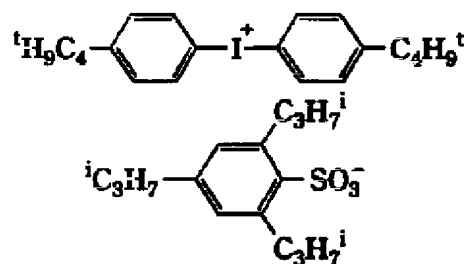
(A-2-48)



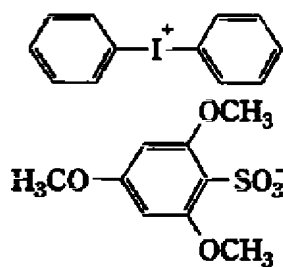
(A-2-49)



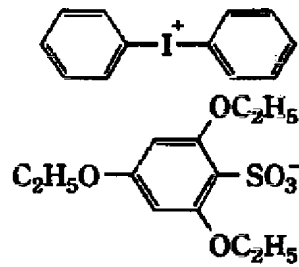
(A-2-50)



(A-2-51)



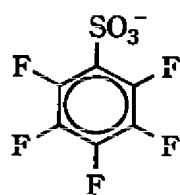
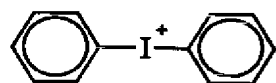
(A-2-52)



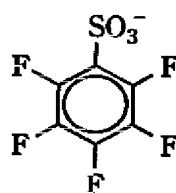
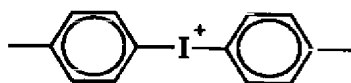
(A-2-53)

【0047】

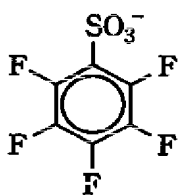
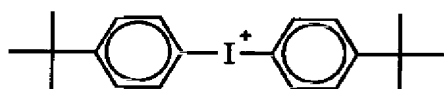
【化35】



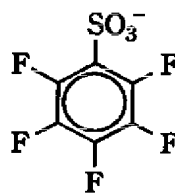
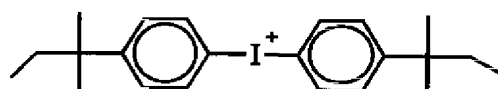
(A-2-54)



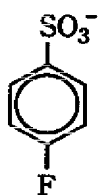
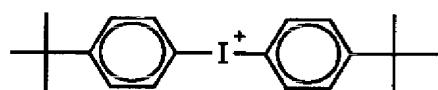
(A-2-55)



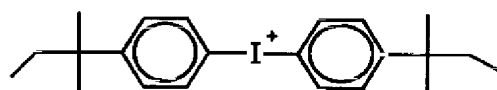
(A-2-56)



(A-2-57)



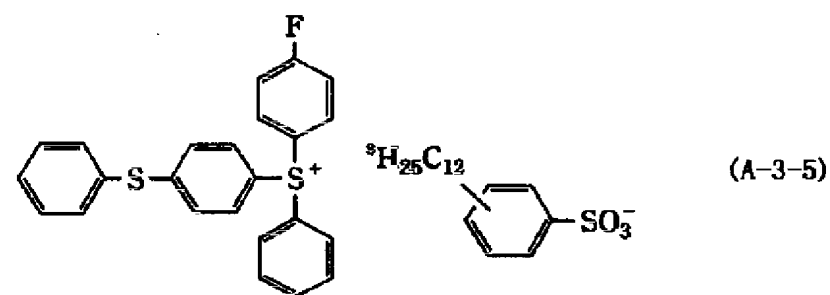
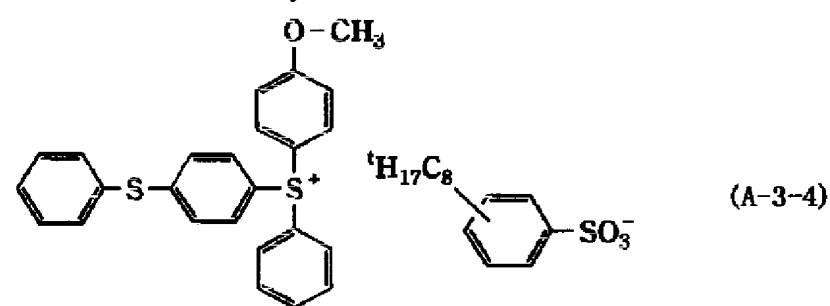
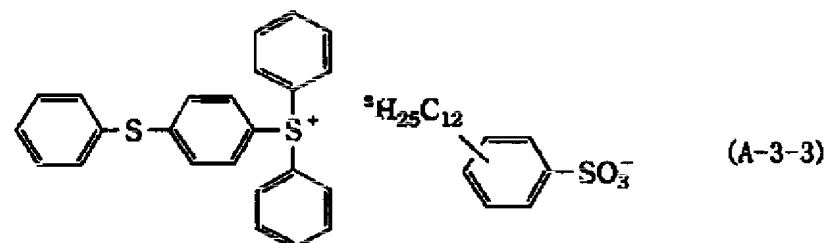
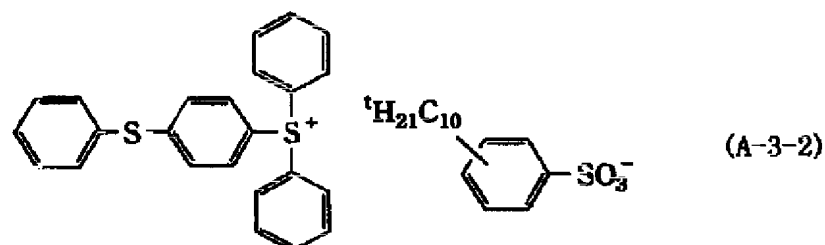
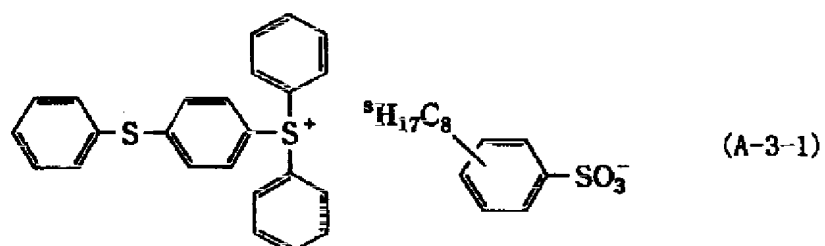
(A-2-58)



(A-2-59)

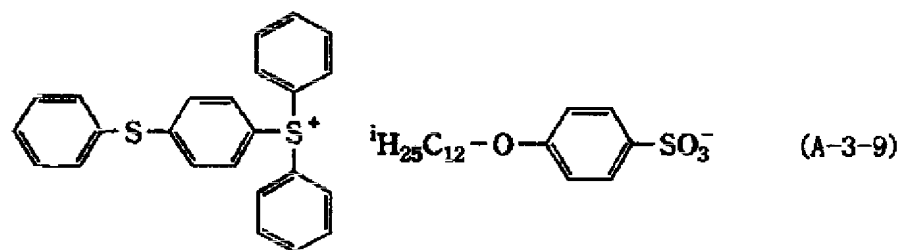
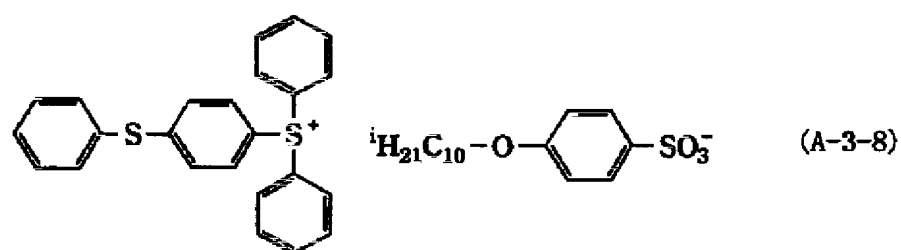
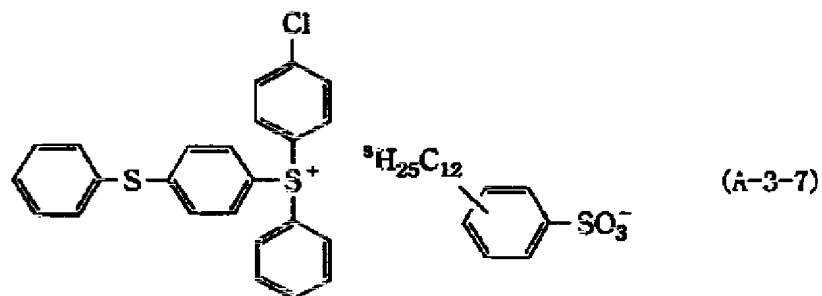
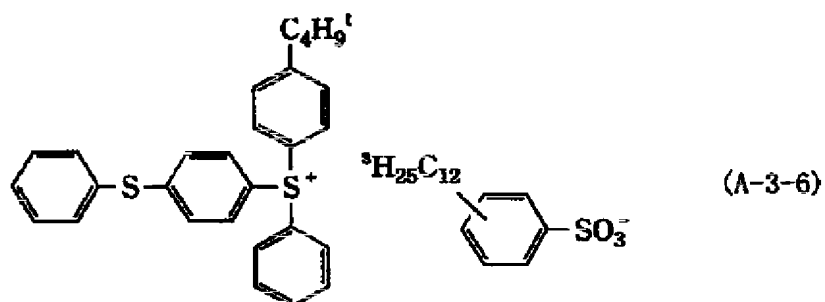
【0048】

【化36】



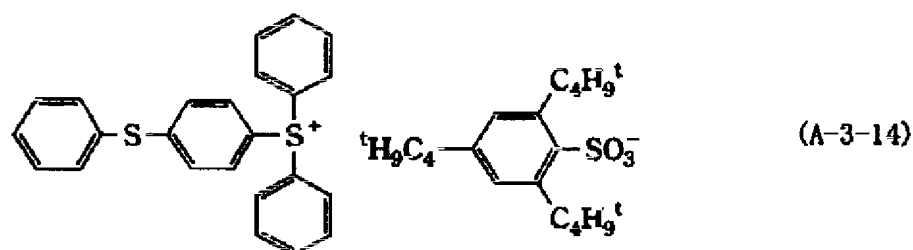
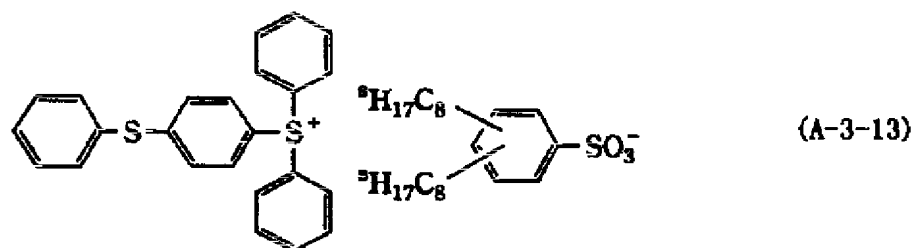
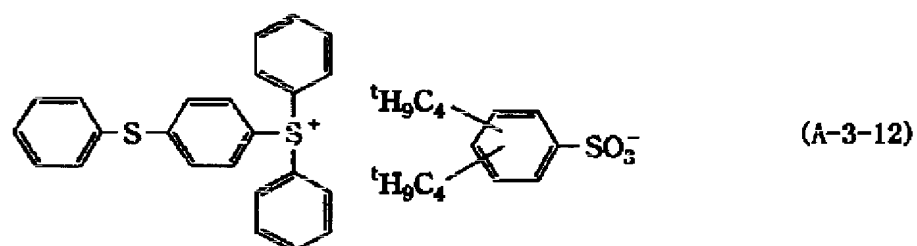
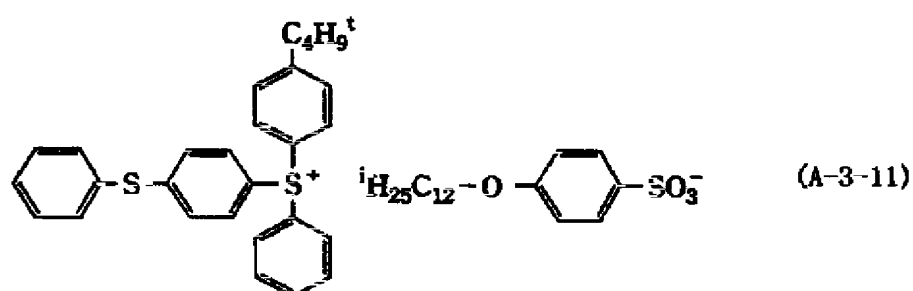
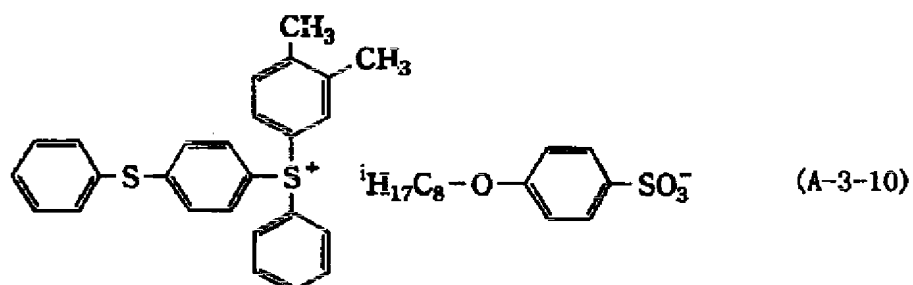
【0049】

【化37】



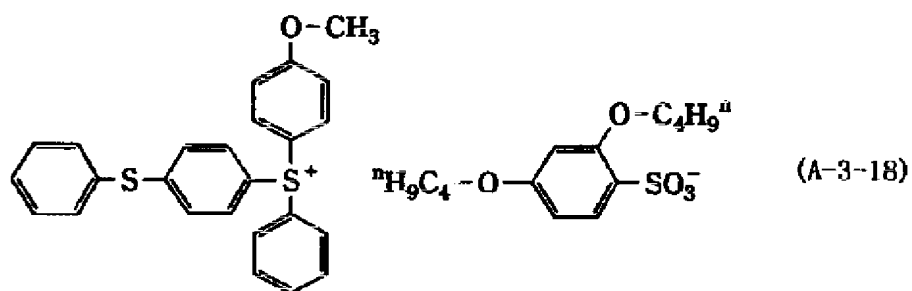
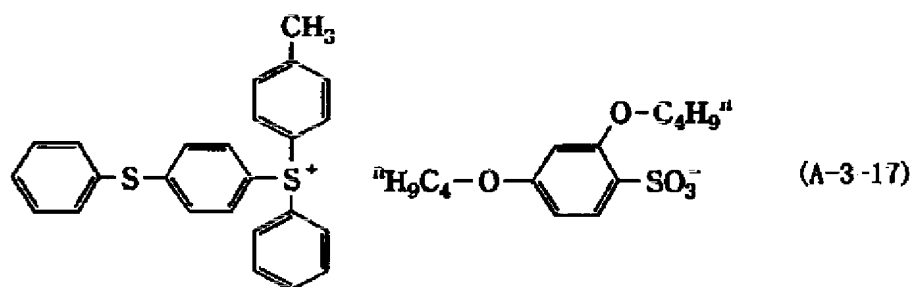
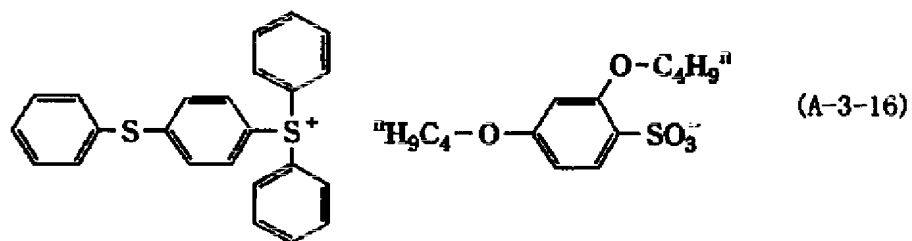
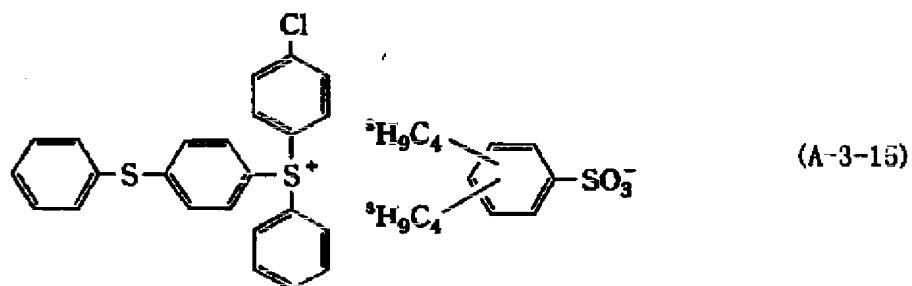
【0050】

【化38】



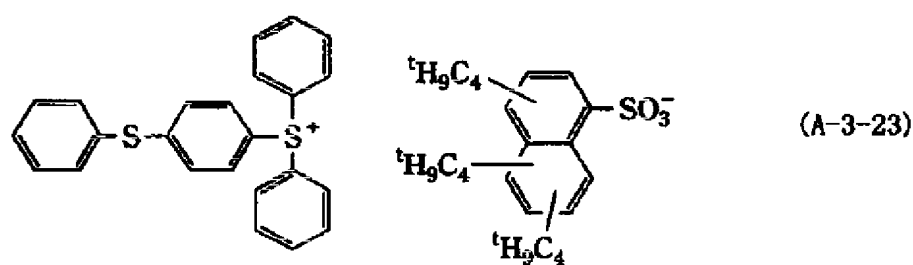
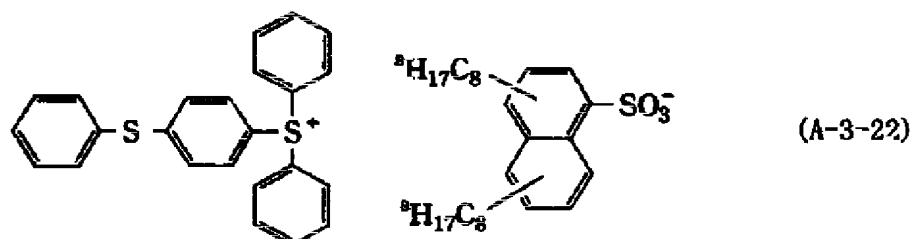
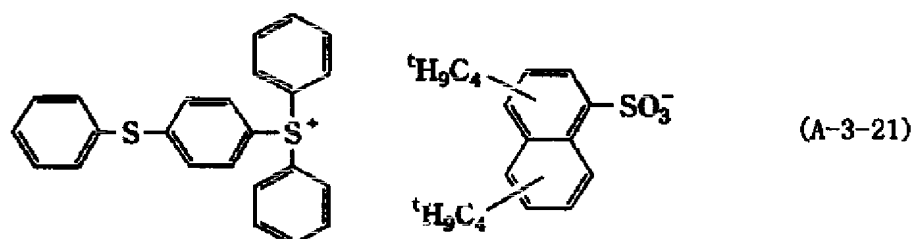
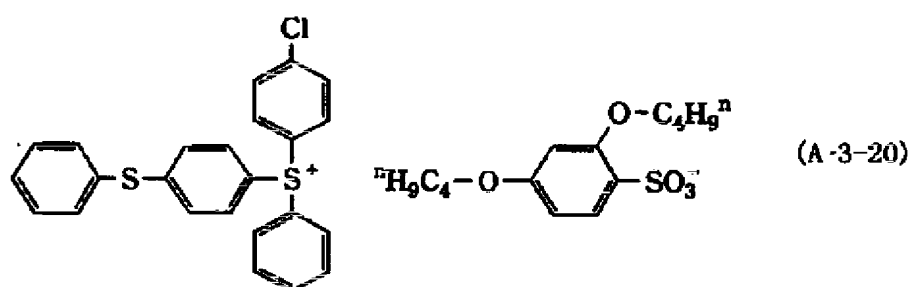
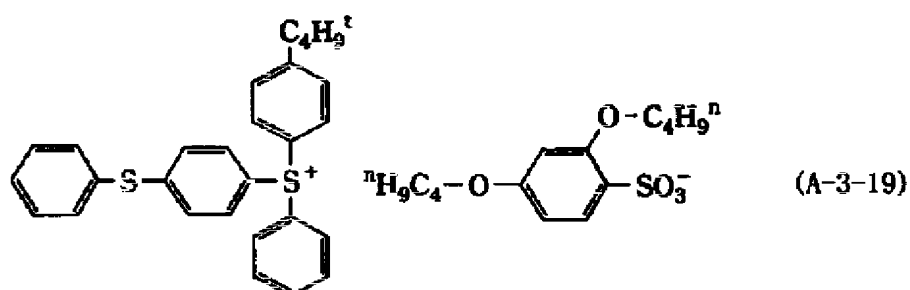
【0051】

【化39】



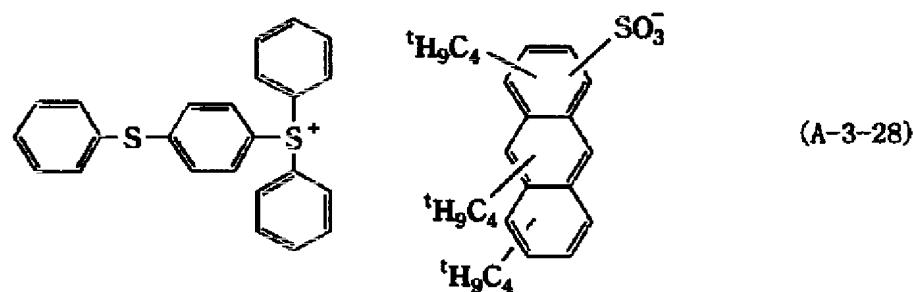
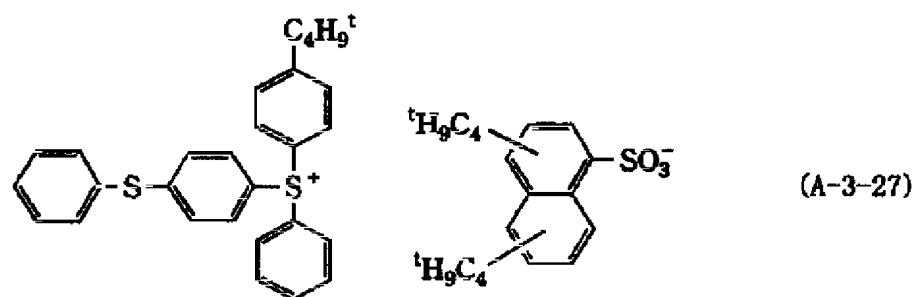
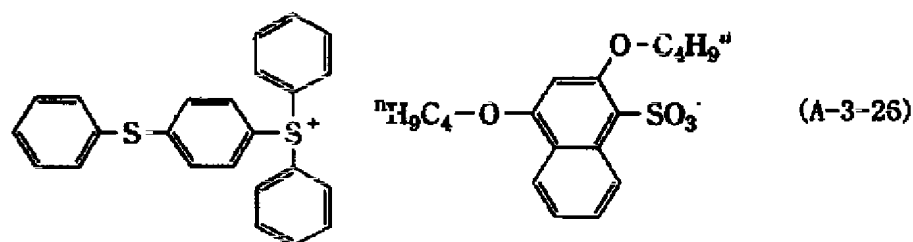
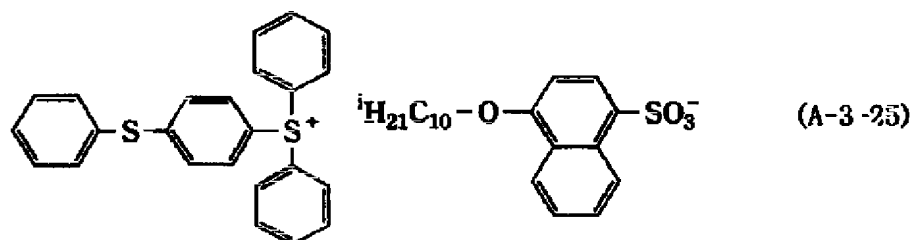
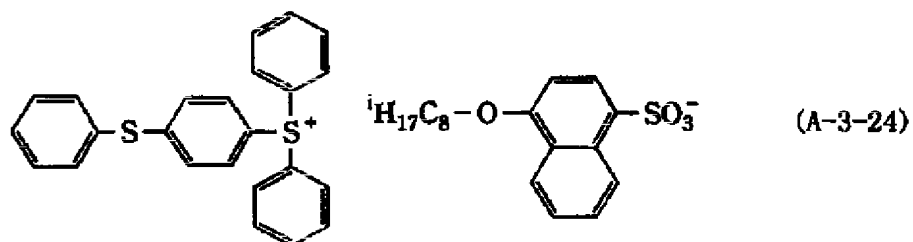
【0052】

【化40】



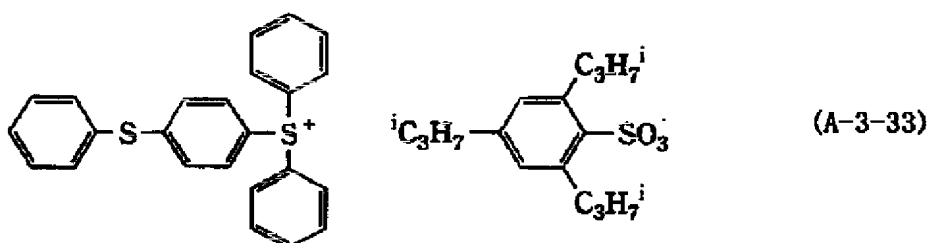
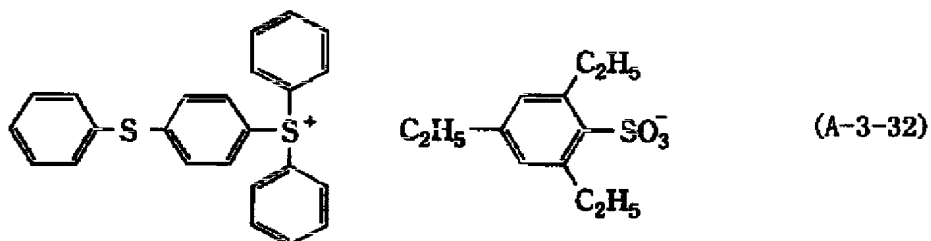
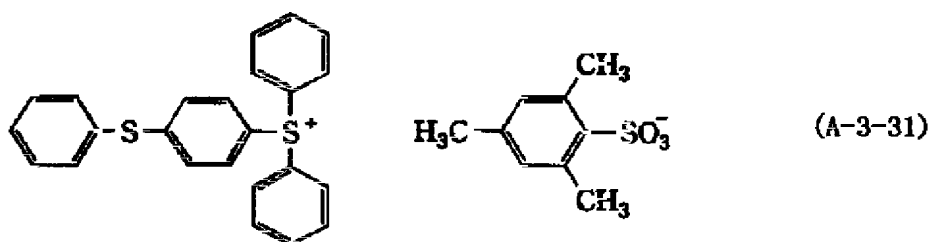
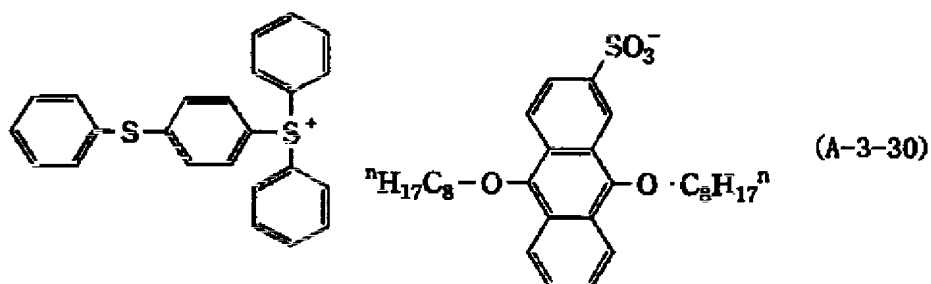
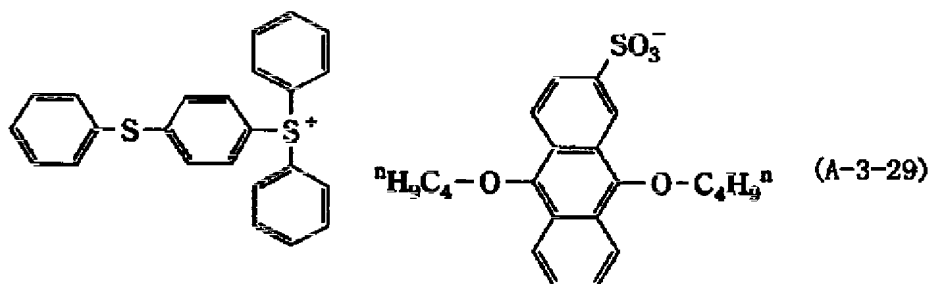
【0053】

【化41】



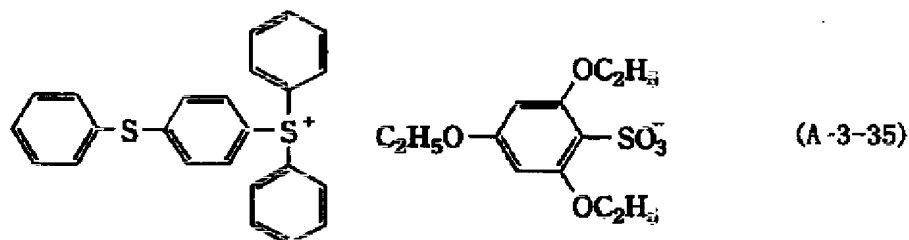
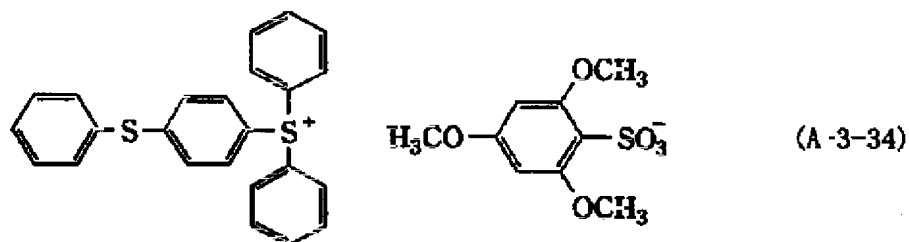
【0054】

【化42】



【0055】

【化43】



【0056】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(A-1)～(A-3)で表される化合物は、例えば対応するC1⁻塩(一般式(A-1)～(A-3)でX⁻をC1⁻で置換した化合物)と、X⁻ Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(A-1)～(A-3)の場合と同義、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0057】一般式(A-4)、(A-5)で示される光酸発生剤

一般式(A-4)、(A-5)において、R₁₁～R₁₃、R₁₄～R₁₆におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は前記R₁～R₅のものと同

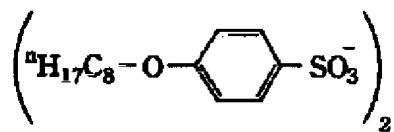
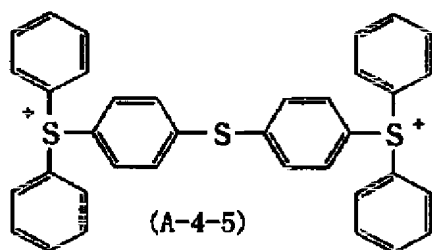
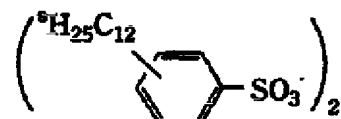
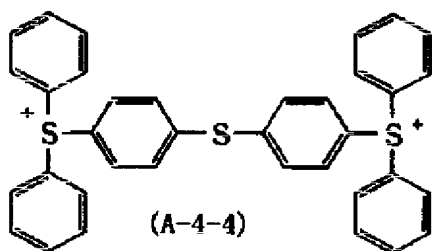
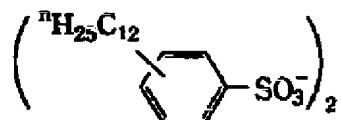
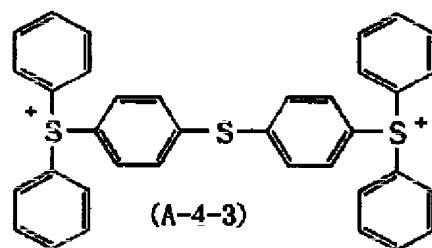
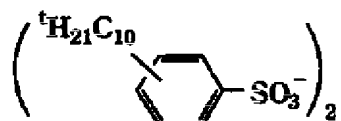
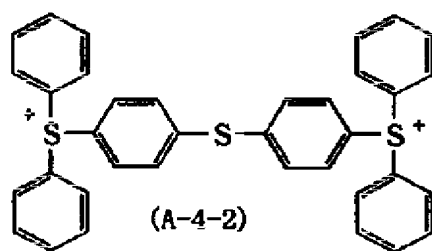
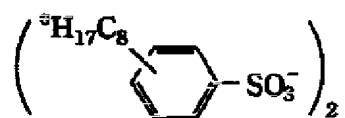
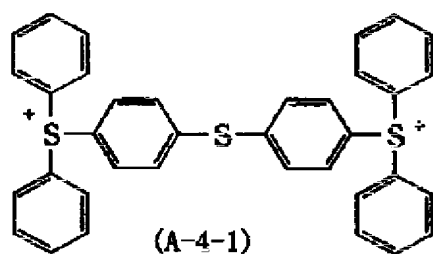
様のものを具体例として挙げることができる。R₆、X⁻は、前記と同義である。

【0058】また、l、m、nが各々2又は3の場合、2又は3個のR₁₁～R₁₃あるいはR₁₄～R₁₆のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素からなる環を形成してもよい。

【0059】以下に、一般式(A-4)で表される化合物の具体例(A-4-1)～(A-4-28)、一般式(A-5)で表される化合物の具体例(A-5-1)～(A-5-30)を示すが、これに限定されるものではない。

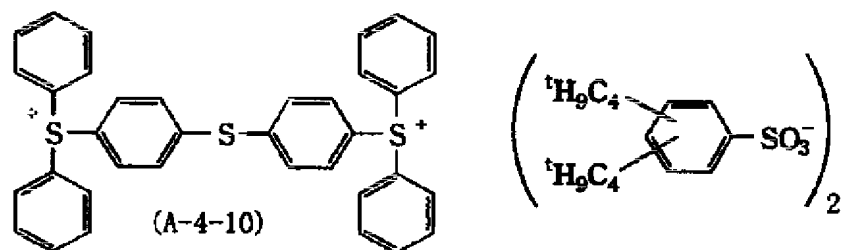
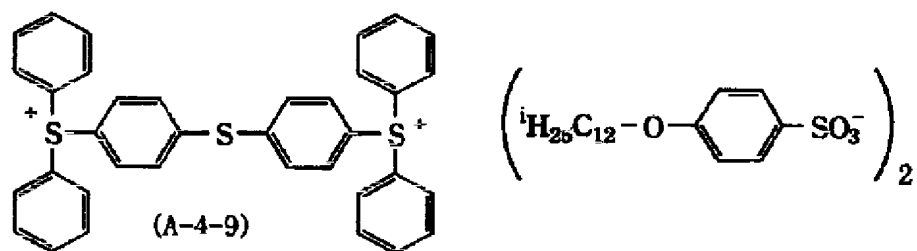
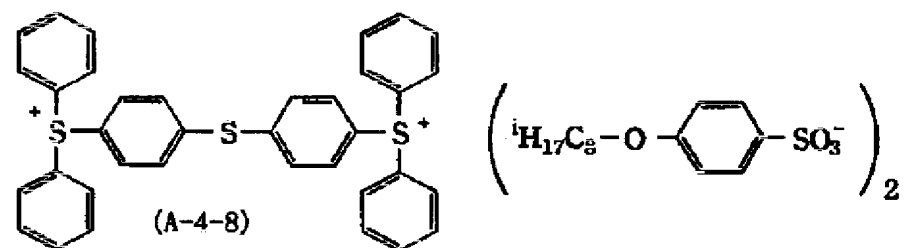
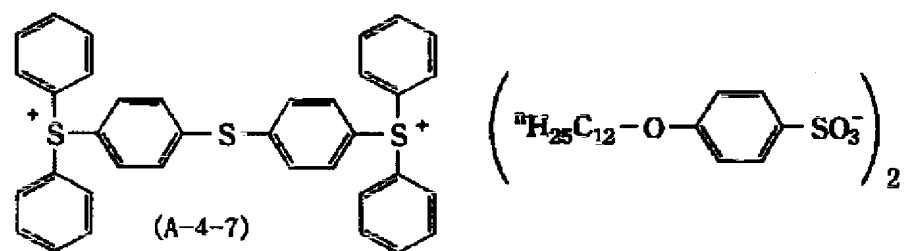
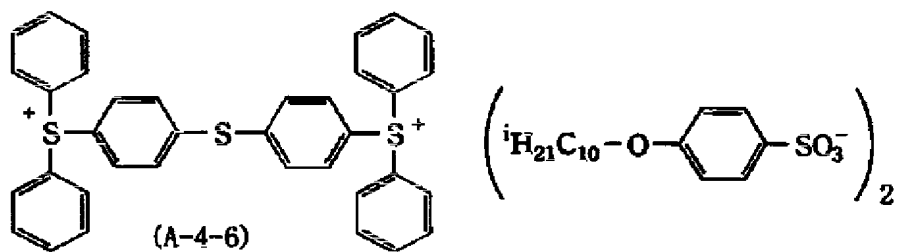
【0060】

【化44】



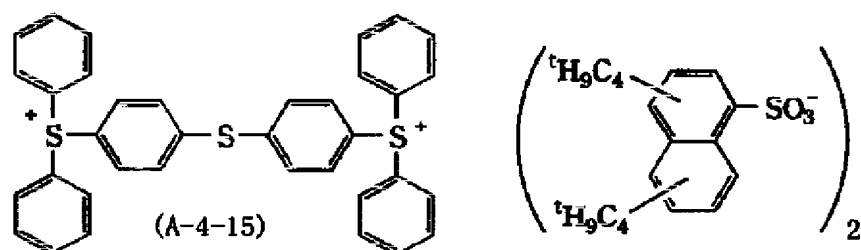
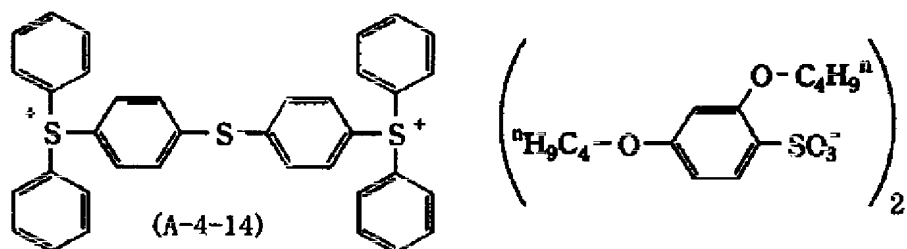
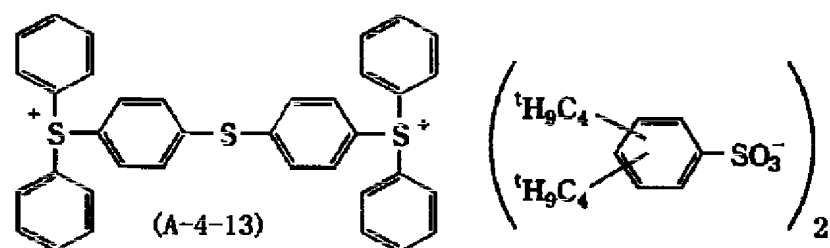
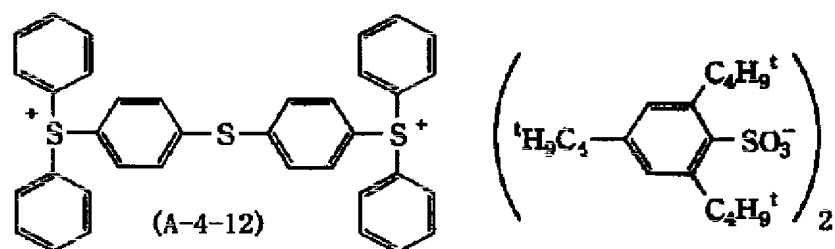
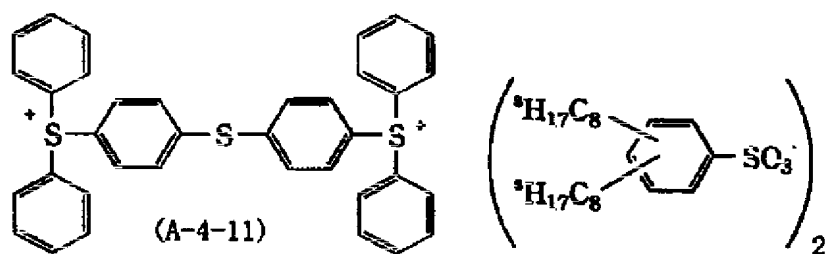
【0061】

【化45】



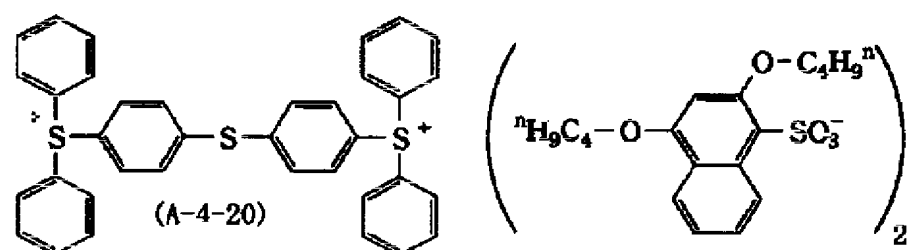
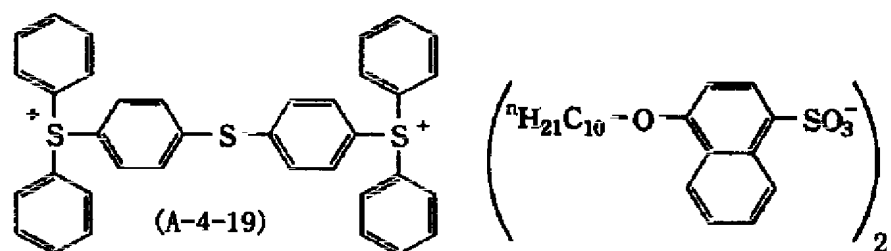
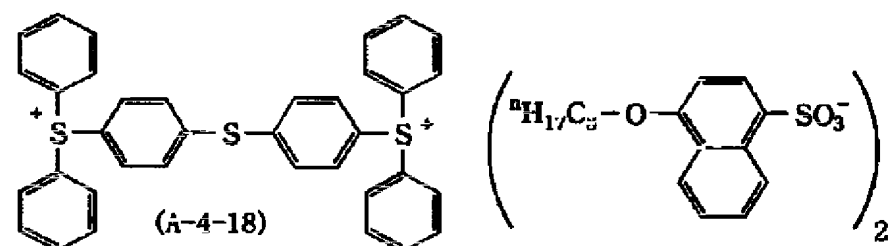
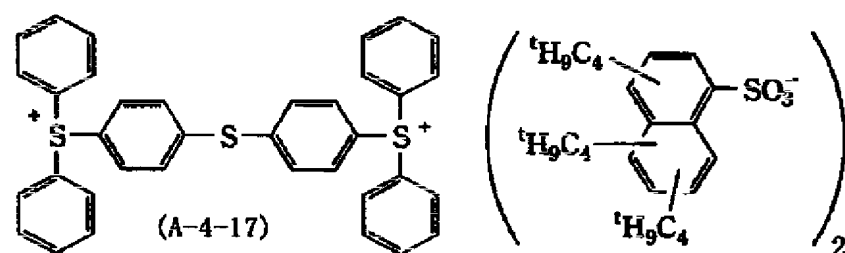
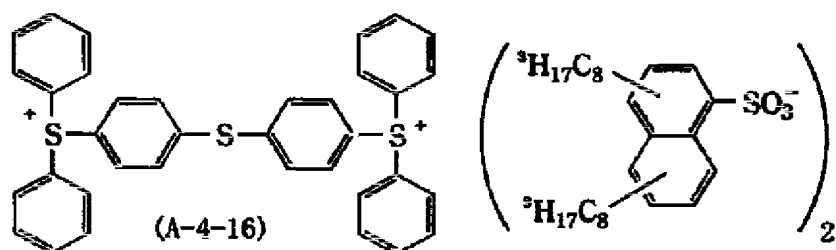
【0062】

【化46】



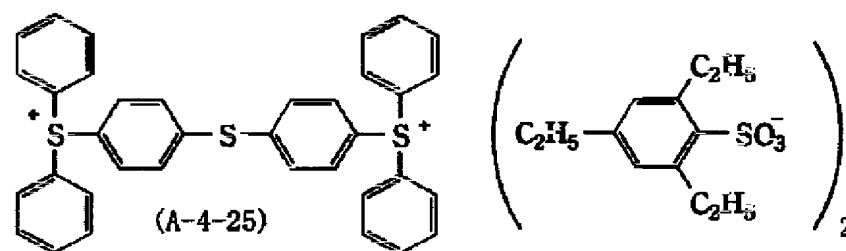
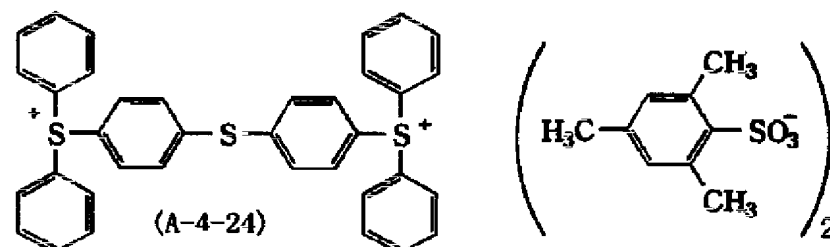
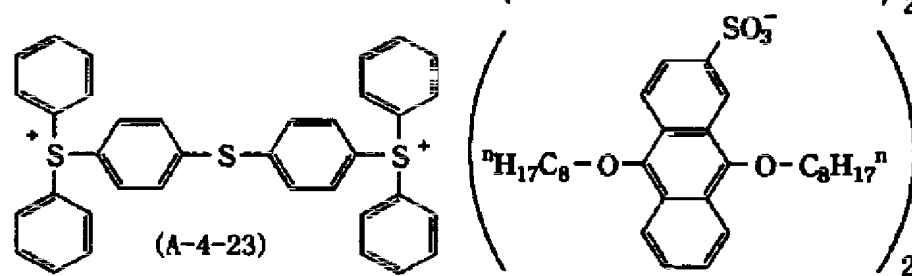
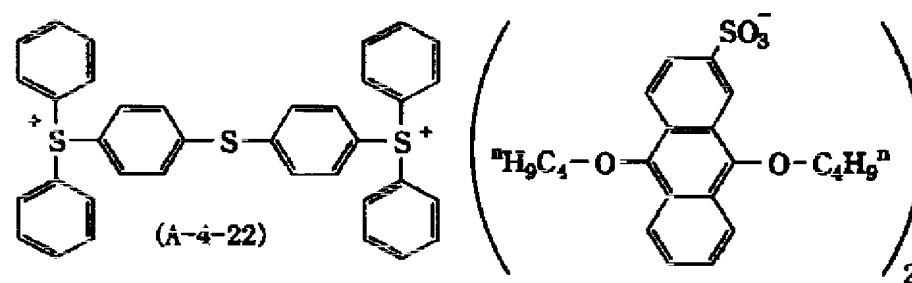
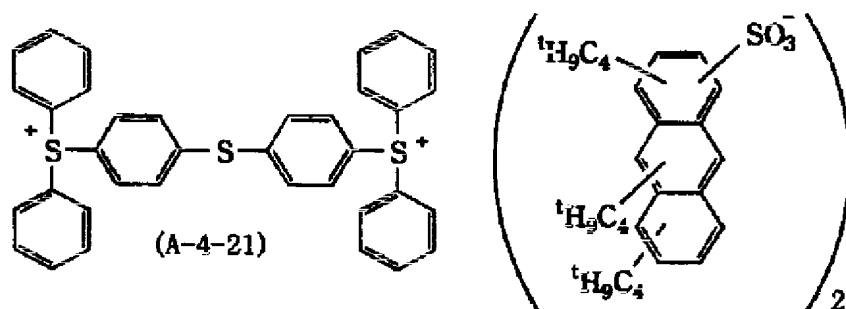
【0063】

【化47】



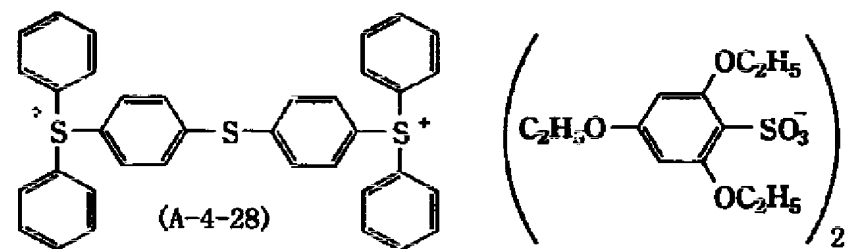
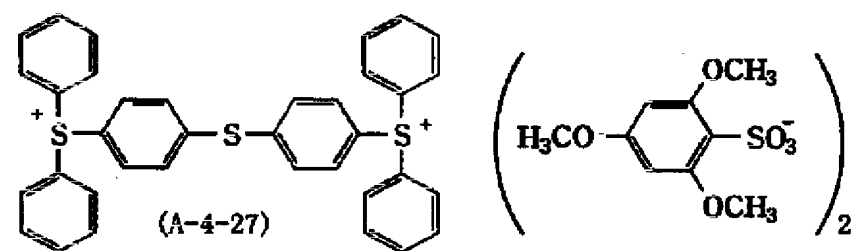
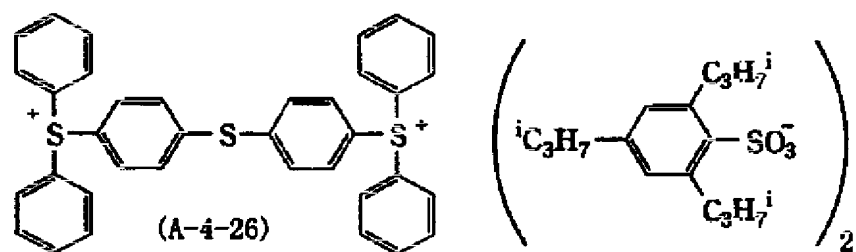
【0064】

【化48】



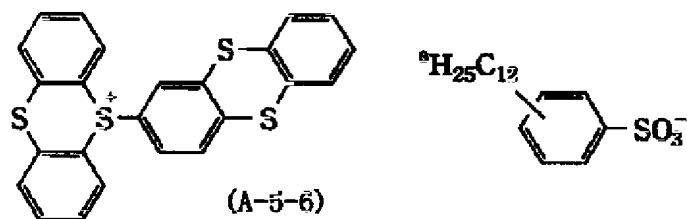
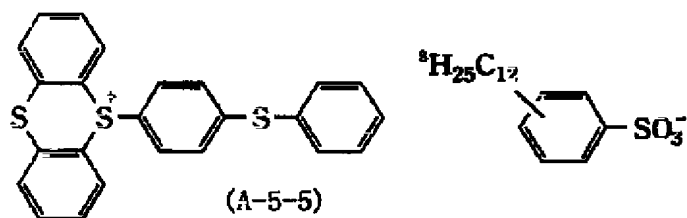
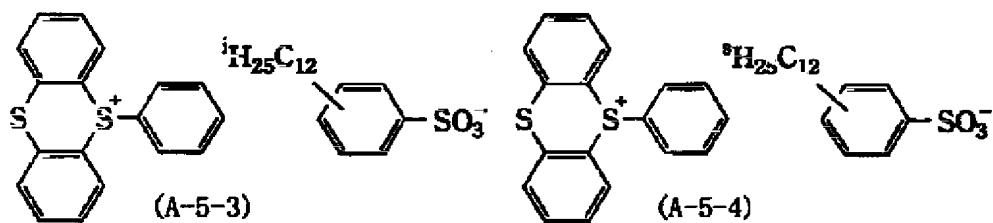
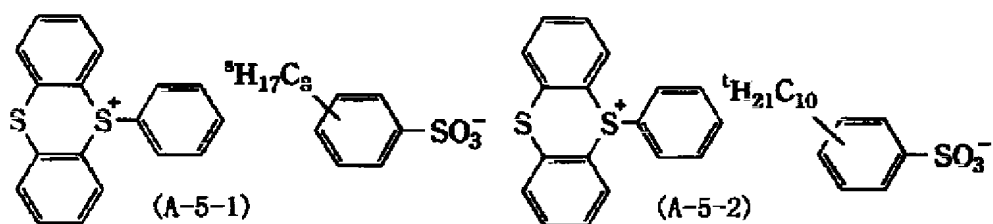
【0065】

【化49】



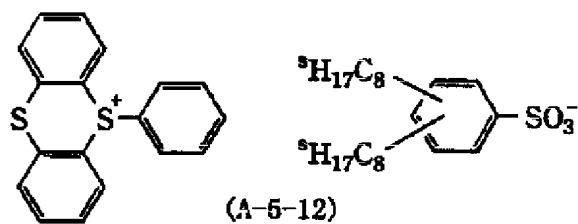
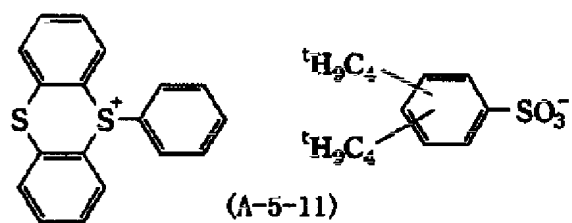
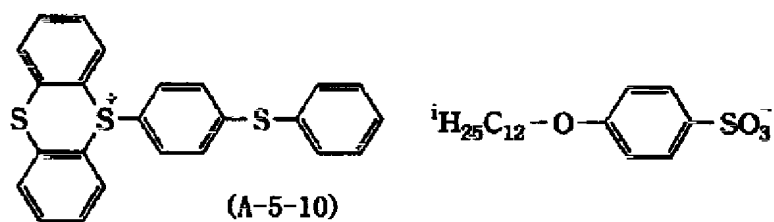
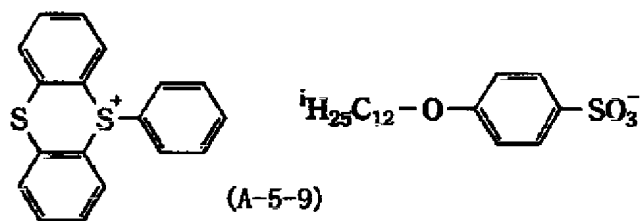
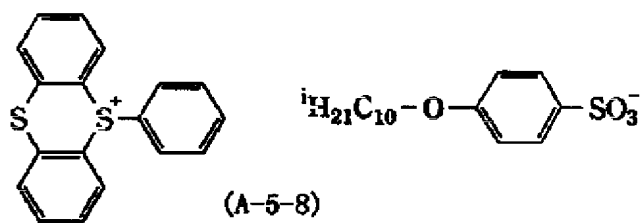
【0066】

【化50】



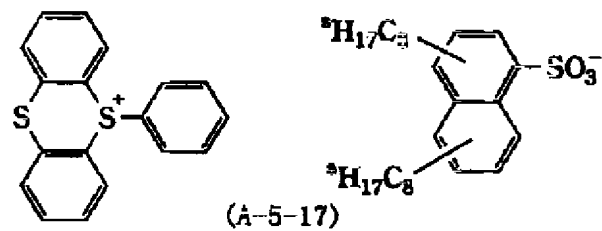
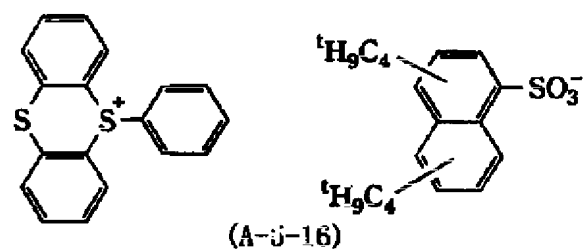
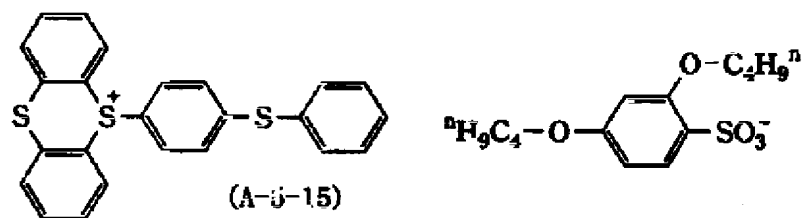
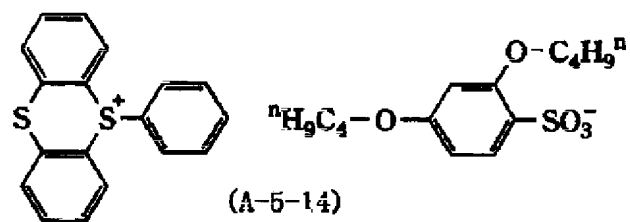
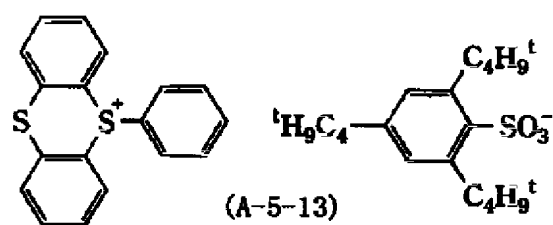
【0067】

【化51】



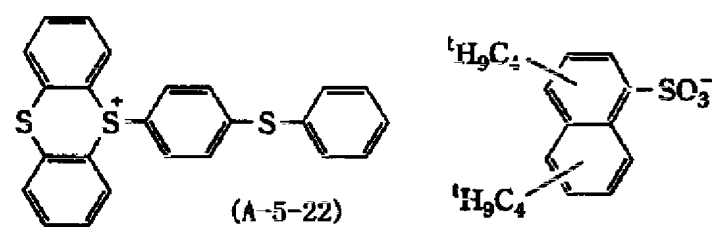
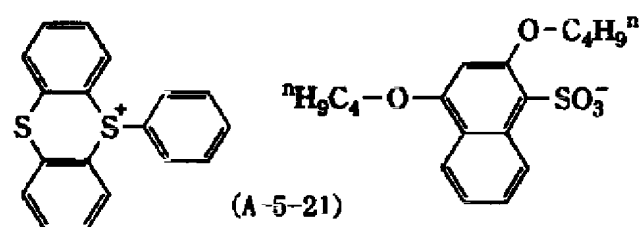
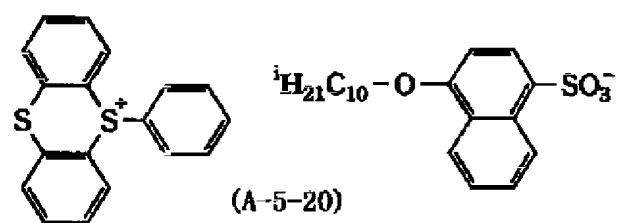
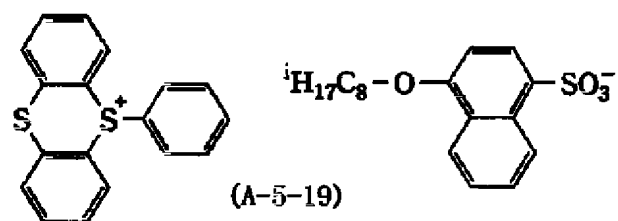
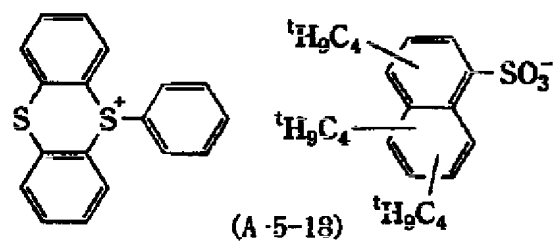
【0068】

【化5 2】



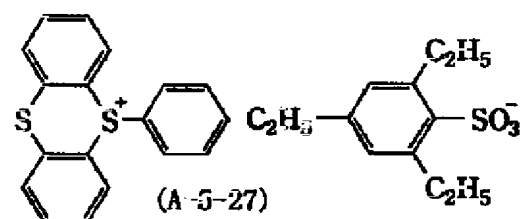
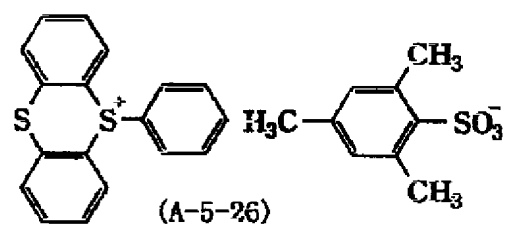
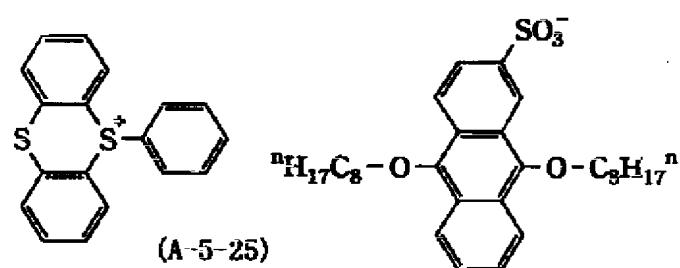
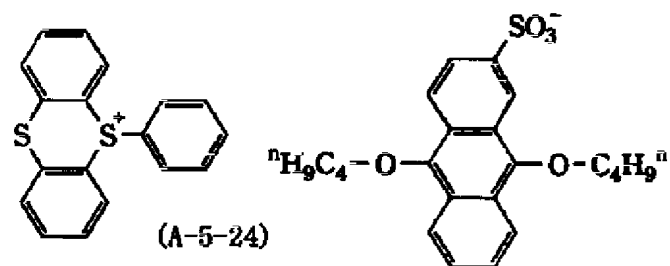
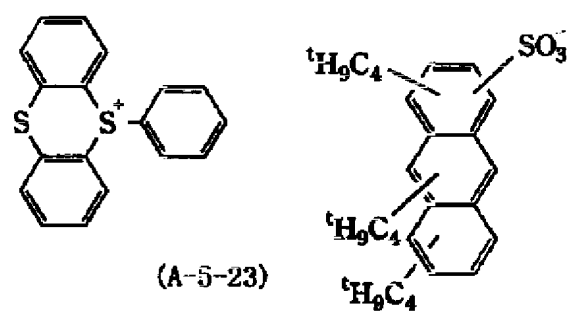
【0069】

【化53】



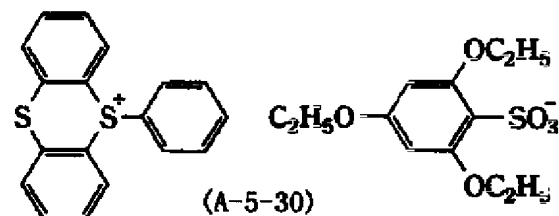
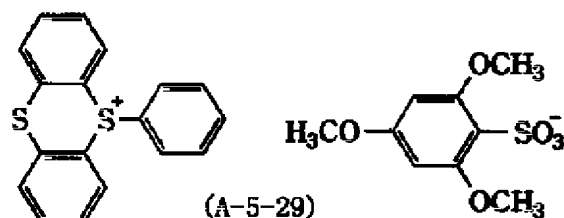
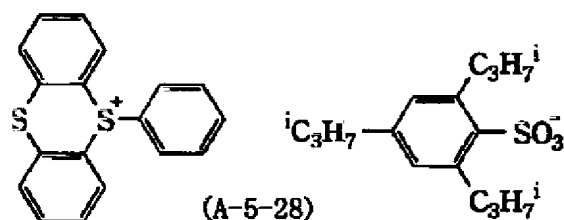
【0070】

【化54】



【0071】

【化55】



【0072】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(A-4)、(A-5)で表される化合物は、例えば対応するC1⁻塩(一般式(A-4)、(A-5)でX⁻をC1⁻で置換した化合物)と、X⁻ Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(A-4)、(A-5)の場合と同義、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0073】一般式(A-6)で表される光酸発生剤前記一般式(A-6)におけるY及びR₃₁~R₅₁の直鎖、分岐、環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~20個の直鎖又は分岐アルキル基及びシクロプロピル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0074】また、Yのアラルキル基としてはベンジル基もしくはフェネチル基のような炭素数7~12個のアラルキル基が挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としては、炭素数1~4の低級アルキル基、炭素数1~4の低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0075】R₃₁~R₅₁のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブ

トキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基のような炭素数1~20個のアルコキシ基又はエトキシエトキシ基等の置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。スルホニルアミノ基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基等炭素数1~4個のスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基のような置換又は無置換のベンゼンスルホニルアミノ基があげられる。アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、エトキシエトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等の炭素数2~20個のアルコキシカルボニル基があげられる。

【0076】アシロキシ基としてはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような炭素数2~20個のアシロキシ基があげられる。アラルキル基としては置換又は無置換ベンジル基、置換又は無置換フェネチル基等の炭素数7~15個のアラルキル基があげられる。アラルキル基の好ましい置換基としては前記にあげたものと同じものがあげられる。

【0077】R₃₁~R₅₁においては、R₃₁~R₃₅、R₃₆~R₄₂及びR₄₃~R₅₁はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素及び/又はヘテロ原子からなる5~8員環を形成してもよい。このような5~8員環としては、例えばシクロヘキサン、ピリジン、フラン又はピロリジンがあげられる。また、X、Yは別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよく、2量体、3量体を形成していてもよい。別のイミドスルホネートとしては、一般式(A-6)で表される化合物で、X又はYのところで1価の基になったものがあげられる。

【0078】Xのアルキレン基としては、直鎖又は分岐の炭素数1~10個のアルキレン基あるいはヘテロ原子を含んでもよい単環又は多環の環状アルキレン基が挙げられる。直鎖又は分岐のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はオクチレン基等があげられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基はR₃₁~R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0079】環状アルキレン基としてはシクロペンチレ

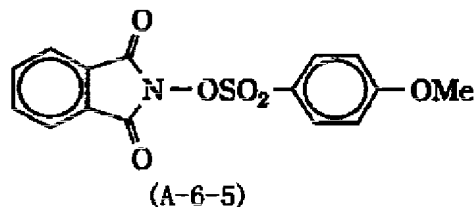
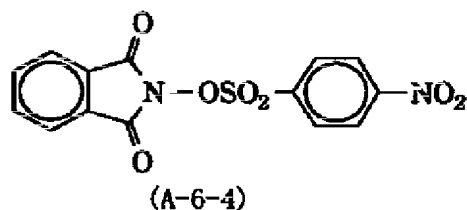
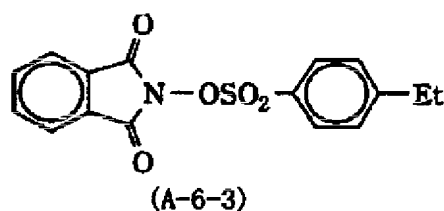
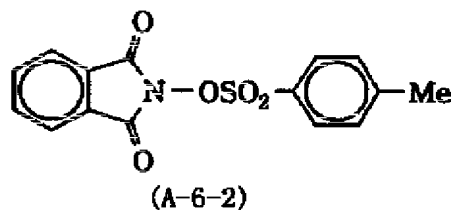
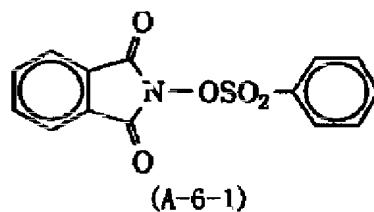
ン基、シクロヘキシレン基等の炭素数4～8個の単環シクロアルキレン基、7-オキサビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプチレン基等の炭素数5～15個の多環シクロアルキレン基が挙げられ、シクロアルキレン基の好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0080】アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0081】アルケニレン基としては炭素数2～4個のアルケニレン基があげられ、例えばエテニレン基、ブテニレン基等が挙げられ、アルケニレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。環状アルケニレン基としてはシクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、等の炭素数4～8個の単環シクロアルケニレン基、7-オキサビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプテニレン基、ノルボルネニレン基等の炭素数5～15個の多環シクロアルケニレン基が挙げられる。アラルキレン基としては、トリレン基、キシリレン基等が挙げられ、その置換基としてはアリーレン基で挙げた置換基をあげることができる。以下に、これらの一般式(A-6)で表される化合物の具体例(A-6-1)～(A-6-49)を示すが、これに限定されるものではない。

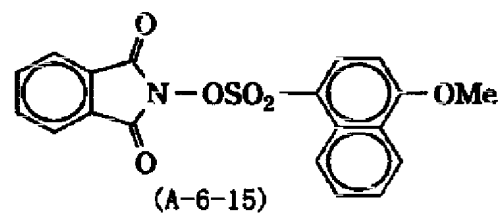
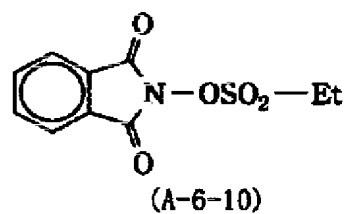
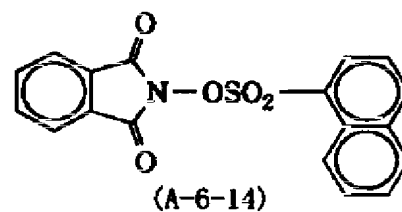
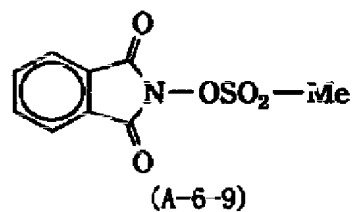
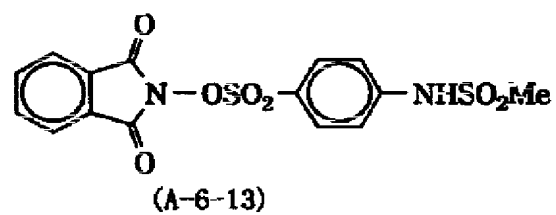
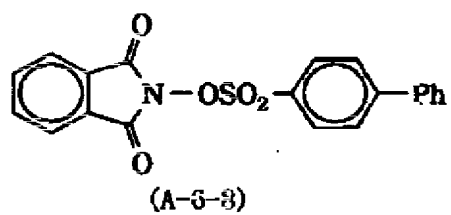
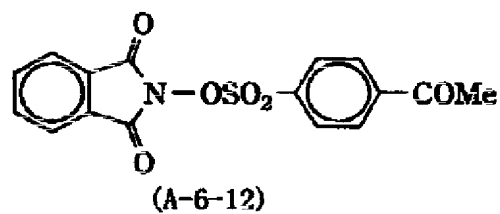
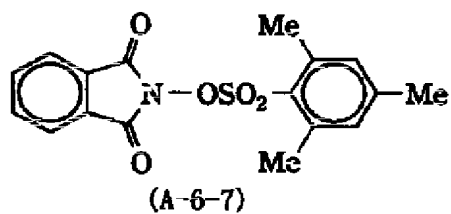
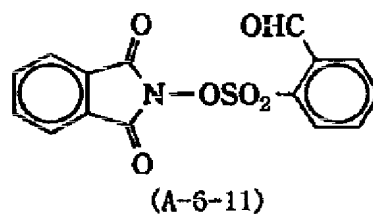
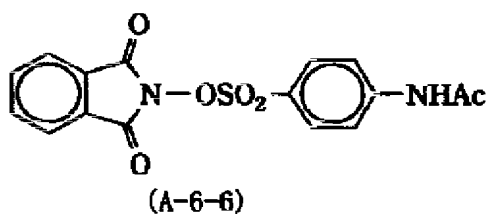
【0082】

【化56】



【0083】

【化57】

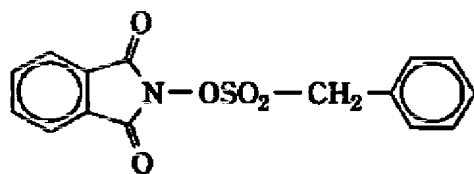


【0084】

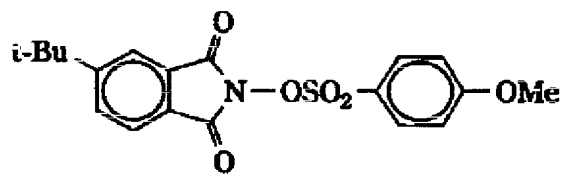
【化58】

【0085】

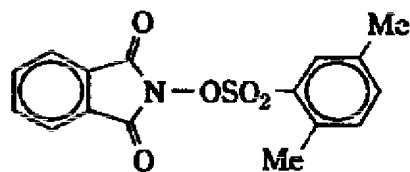
【化59】



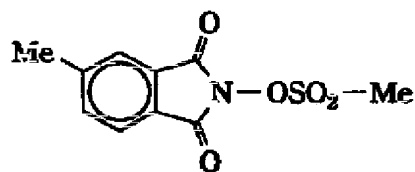
(A-6-16)



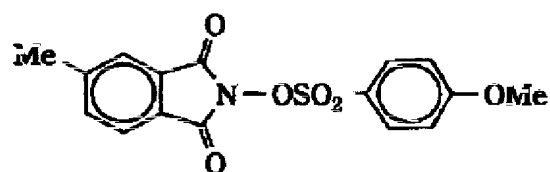
(A-6-21)



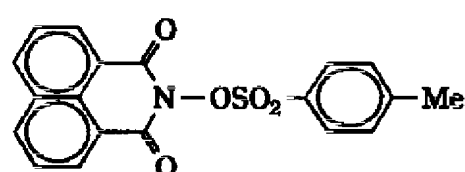
(A-6-17)



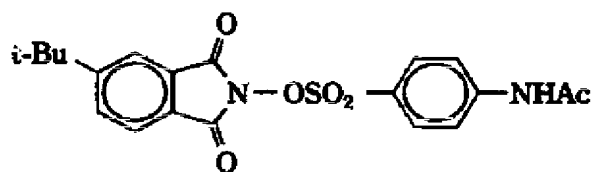
(A-6-22)



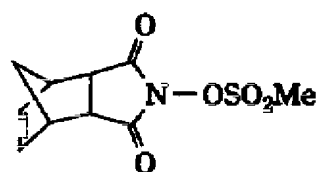
(A-6-18)



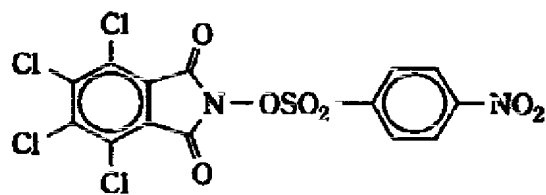
(A-6-23)



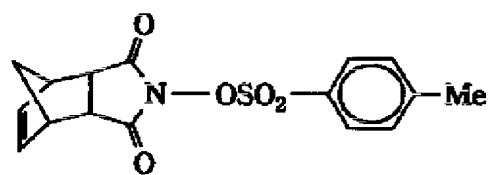
(A-6-19)



(A-6-24)



(A-6-20)



(A-6-25)

【0086】

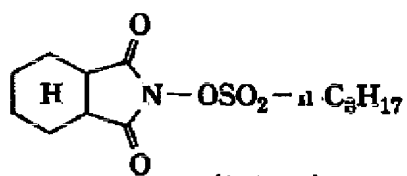
【化60】

【0087】

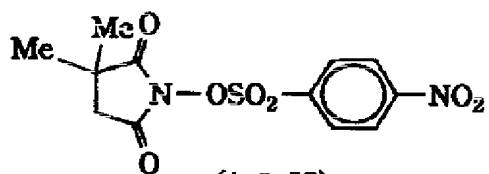
【化61】

【0088】

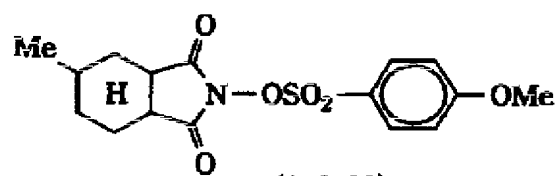
【化62】



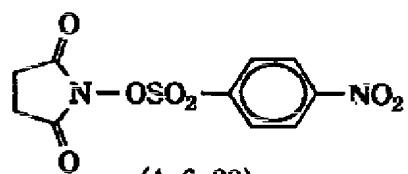
(A-6-26)



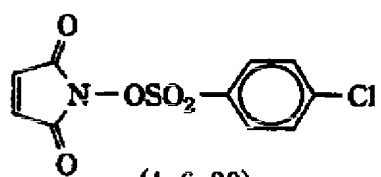
(A-6-27)



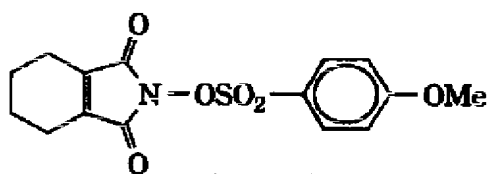
(A-6-28)



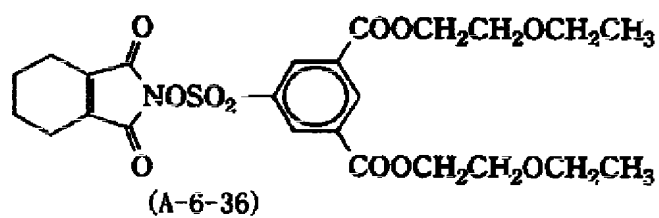
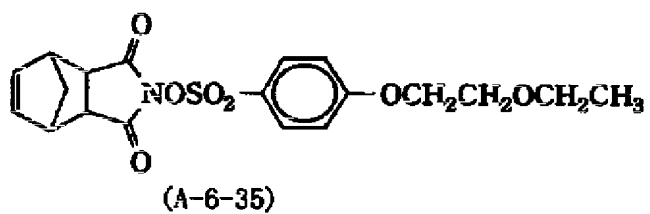
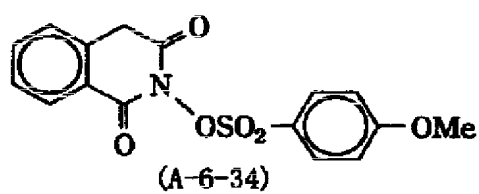
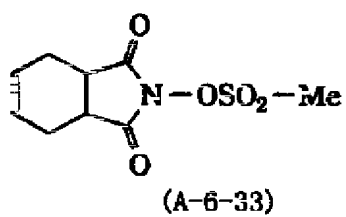
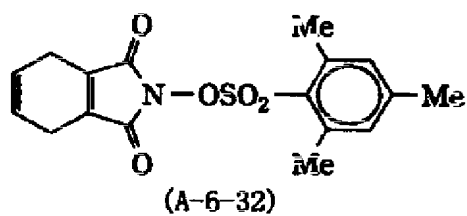
(A-6-29)



(A-6-30)

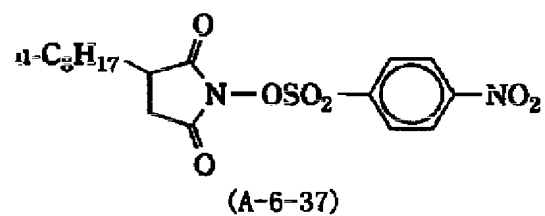


(A-6-31)



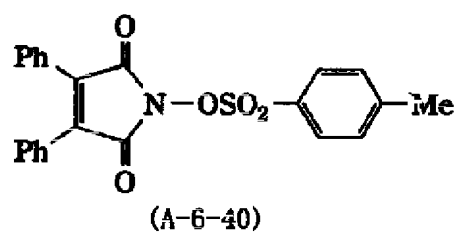
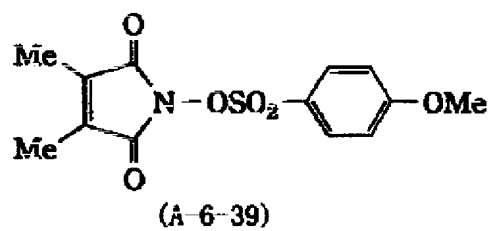
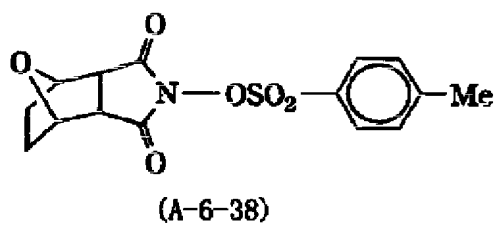
【0089】

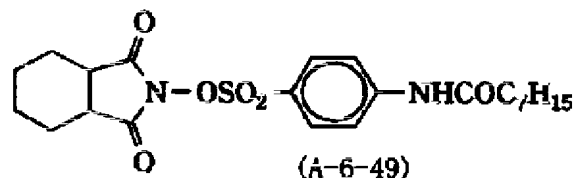
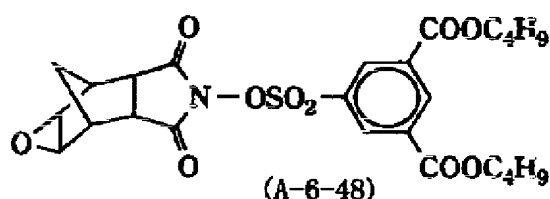
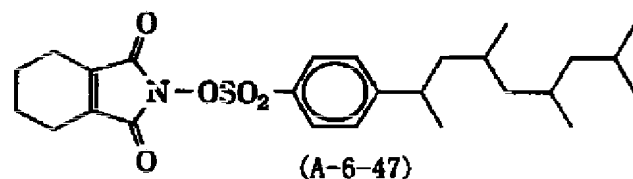
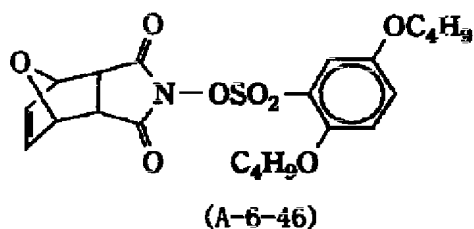
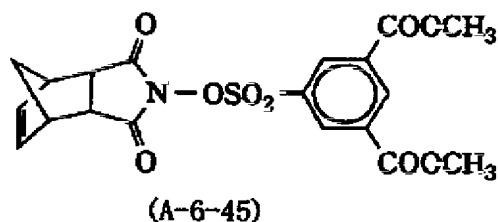
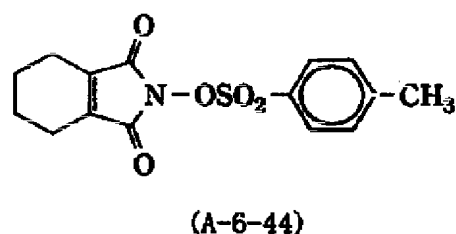
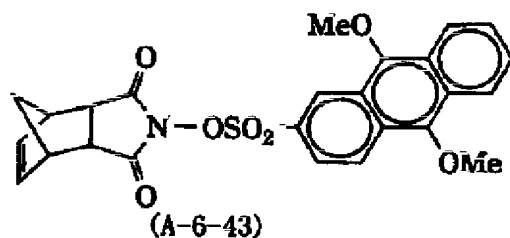
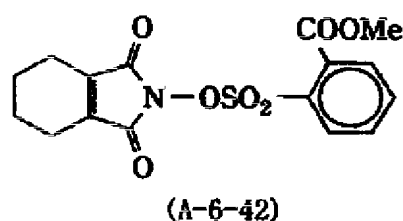
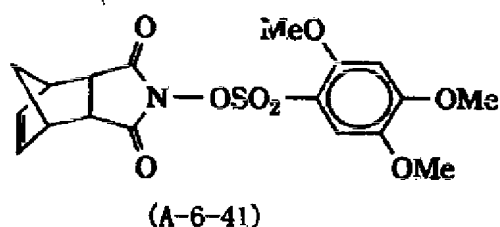
【化63】



【0090】

【化64】





【0091】一般式(A-6)で表される化合物は、G. F. Jaubert 著、Ber. . 28,360(1895)の方法、D.E. Ames等著、J. Chem. Soc. . 3518(1955)の方法、あるいはM. A. Stollberg等著、J. Am. Chem. Soc. . 79,2615(1957)の方法等に従い合成されたN-ヒドロキシイミド化合物とスルホン酸クロリドとを塩基性条件下、例えばL. Bauer 等著、J. Org. Chem. . 24,1294(1959)の方法に従い合成することが可能である。

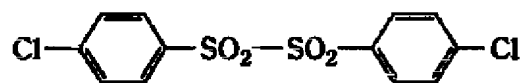
【0092】一般式(A-7)で表される光酸発生剤一般式(A-7)中、Ar₁、Ar₂は、同一でも異なる

っていてもよく、置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。アリール基の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上

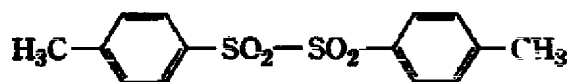
記R₃₁～R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。一般式(A-7)で表される光酸発生剤の具体例としては以下に示す化合物(A-7-1)～(A-7-14)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0093】

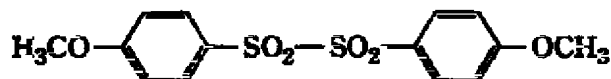
【化65】



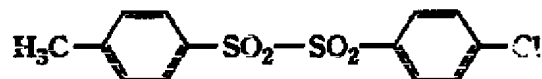
(A-7-1)



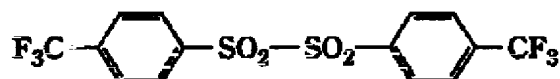
(A-7-2)



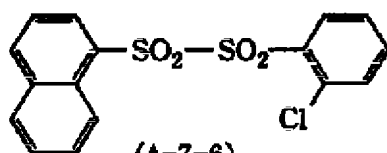
(A-7-3)



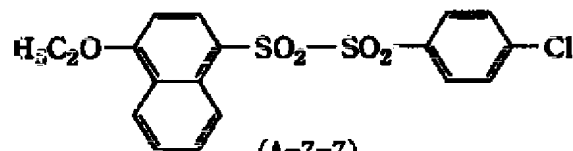
(A-7-4)



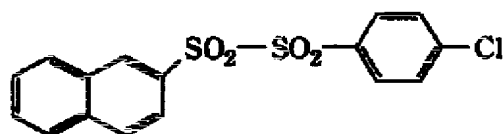
(A-7-5)



(A-7-6)



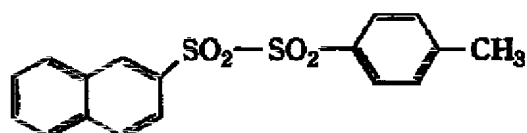
(A-7-7)



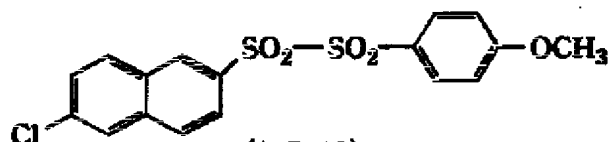
(A-7-8)

【0094】

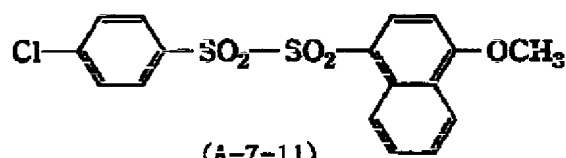
【化66】



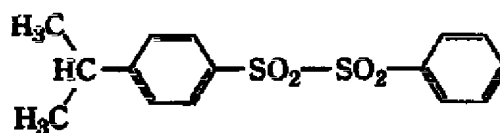
(A-7-9)



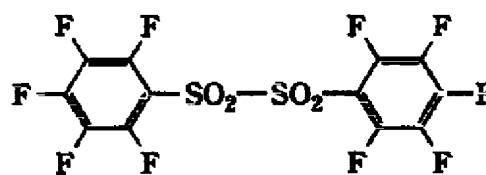
(A-7-10)



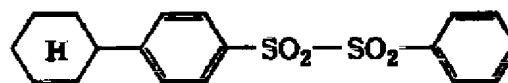
(A-7-11)



(A-7-12)



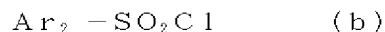
(A-7-13)



(A-7-14)

【0095】上記一般式(A-7)で表される光酸発生剤の合成としては、ジー、シー、デンサー、ジュニア、ら著「ジャーナル オブ オルガニックケミストリー」(G.C. Denser, Jr. 著、「Journal of Organic Chemistry」) 31, 3418~3419 (1966) 記載の方法、デー、ビー、ヒルドイッチ著「ジャーナル オブ ザ ケミカル ソサイアティ」(T.P. Hilditch著「Journal of the Chemical Society」) 93, 1524~1527 (1908) 記載の方法、あるいはオー、ヒンズベルク著「ベリヒテデア ドイチェン ヘミシエ ゲゼルシャフト」(O. Hinsberg 著、「Berichteder Deutschen Chemischen Gesellschaft」) 49, 2593~2594 (1918) 記載の方法等にしたいがい合成できる。すなわち、硫酸水溶液中において、硫酸コバルトを用い、一般式(a)で示されるスルフィン酸より合成する方法、キサントゲン酸エチルを用い、一般式

(b) で示されるスルホン酸クロリドより合成する方法、あるいは塩基性条件下、一般式 (a) で示されるスルフィン酸と一般式 (b) で示されるスルホン酸クロリドとを合成する方法等が挙げられる。



(ここで、 Ar_1 、 Ar_2 は一般式 (A-7) で定義されたものと同一の意味である。)

【0096】本発明においては、上記一般式 (A-1) ~ (A-7) で表される光酸発生剤のうち、一般式 (A-1) ~ (A-5) で表される光酸発生剤が好ましく、より好ましくは一般式 (A-1) ~ (A-4) で表される光酸発生剤である。これにより、解像度、感度が一層優れるようになる。一般式 (A-1) ~ (A-7) で表される化合物の組成物中の含量は、全組成物の固形分に対し、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0097】(b) 前記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される構造の繰り返し単位を含み、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂

【0098】一般式 (I)、(II) 及び (III) における R_{21} は、水素原子又はメチル基である。

【0099】一般式 (II) における R'_1 、 R'_2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基が挙げられる。 W における2価の有機基としては、好ましくは置換基を有していてもよく、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基並びに、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}'_4)-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}'_4)\text{SO}_2-$ あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基を挙げることができる。ここで R'_4 は水素原子又はアルキル基 (アルキル基の具体例としては上記 R'_1 と同様のものが挙げられる) を挙げることができる。

【0100】上記 R'_3 の炭素数1~20、好ましくは炭素数11~20、より好ましくは炭素数11~18の鎖状アルキルとしては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、*i*-ノニル基、*tert*-ノニル基、*n*-デカニル基、*i*-デカニル基、*tert*-デカニル基、*n*-ウンデシル基、*i*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*i*-

ドデシル基、*n*-トリデシル基、*i*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*i*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*i*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*i*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*i*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*i*-ノナデシル基等を挙げることができる。

【0101】上記 R'_3 の炭素数3~20、好ましくは炭素数11~20、さらに好ましくは炭素数11~18の環状アルキルとしては、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-*n*-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用することができる。

【0102】上記 R'_3 の炭素数6~30、好ましくは炭素数11~30、より好ましくは炭素数11~25のアリール基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-*n*-プロピルフェニル基、3-*n*-プロピルフェニル基、2-*n*-プロピルフェニル基、4-*i*-プロピルフェニル基、3-*i*-プロピルフェニル基、2-*i*-プロピルフェニル基、4-シクロプロピルフェニル基、3-シクロプロピルフェニル基、2-シクロプロピルフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基、3-*n*-ブチルフェニル基、2-*n*-ブチルフェニル基、4-*i*-ブチルフェニル基、3-*i*-ブチルフェニル基、2-*i*-ブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3-*tert*-ブチルフェニル基、2-*tert*-ブチルフェニル基、4-シクロブチルフェニル基、3-シクロブチルフェニル基、2-シクロブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘプテニルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロ

ヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペンチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-ヘプテニルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペンチルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-ヘプテニルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2、6-ジ-イソプロピルフェニル基、2、3-ジ-イソプロピルフェニル基、2、4-ジ-イソプロピルフェニル基、3、4-ジ-イソプロピルフェニル基、3、6-ジ-tert-ブチルフェニル基、2、3-ジ-tert-ブチルフェニル基、2、4-ジ-tert-ブチルフェニル基、3、4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2、6-ジ-n-ブチルフェニル基、2、3-ジ-n-ブチルフェニル基、2、4-ジ-n-ブチルフェニル基、3、4-ジ-n-ブチルフェニル基、2、6-ジ-i-ブチルフェニル基、2、3-ジ-i-ブチルフェニル基、2、4-ジ-i-ブチルフェニル基、3、4-ジ-i-ブチルフェニル基、2、6-ジ-tert-アミルフェニル基、2、3-ジ-tert-アミルフェニル基、2、4-ジ-tert-アミルフェニル基、3、4-ジ-tert-アミルフェニル基、2、6-ジ-i-アミルフェニル基、2、3-ジ-i-アミルフェニル基、2、4-ジ-i-アミルフェニル基、3、4-ジ-i-アミルフェニル基、2、6-ジ-n-ペンチルフェニル基、2、3-ジ-n-ペンチルフェニル基、2、4-ジ-n-ペンチルフェニル基、3、4-ジ-n-ペンチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニル基、4-n-オクタニルオキシフェニル基、2-n-ペンチルオキシフェニル基、2-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-n-ヘプ

テニルオキシフェニル基、2-n-オクタニルオキシフェニル基、3-n-ペンチルオキシフェニル基、3-n-ヘキシルオキシフェニル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニル基、3-n-オクタニルオキシフェニル基、2、6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2、3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2、4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、3、4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2、6-ジ-tert-ブチルオキシフェニル基、2、3-ジ-tert-ブチルオキシフェニル基、2、4-ジ-tert-ブチルオキシフェニル基、3、4-ジ-tert-ブチルオキシフェニル基、2、6-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2、3-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2、4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、3、4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2、6-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2、3-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2、4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、3、4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2、6-ジ-tert-アミルオキシフェニル基、2、3-ジ-tert-アミルオキシフェニル基、2、4-ジ-tert-アミルオキシフェニル基、3、4-ジ-tert-アミルオキシフェニル基、2、6-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2、3-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2、4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、3、4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2、6-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2、3-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、3、4-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、4-アダマンチルオキシフェニル基、3-アダマンチルオキシフェニル基、2-アダマンチルオキシフェニル基、4-イソボロニルオキシフェニル基、3-イソボロニルオキシフェニル基、2-イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

【0103】R₃'の炭素数7~30、好ましくは炭素数12~30、より好ましくは炭素数12~25のアラルキル基としては、例えば、フェニルエチル基、4-メチルフェニルエチル基、3-メチルフェニルエチル基、2-メチルフェニルエチル基、4-エチルフェニルエチル基、3-エチルフェニルエチル基、2-エチルフェニルエチル基、4-n-プロピルフェニルエチル基、3-n-プロピルフェニルエチル基、2-n-プロピルフェニルエチル基、4-i-プロピルフェニルエチル基、3-i-プロピルフェニルエチル基、2-i-プロピルフェニルエチル基、4-シクロプロピルフェニルエチル基、3-シクロプロピルフェニルエチル基、2-シクロプロピルフェニルエチル基、4-n-ブチルフェニルエチル基、3-n-ブチルフェニルエチル基、2-n-ブチルフェニルエチル基、4-i-ブチルフェニルエチル基、3-i-ブチルフェニルエチル基、2-i-ブチルフェニルエチル基、4-tert-ブチルフェニルエチル基、3-

トーブチルフェニルエチル基、2-トーブチルフェニルエチル基、4-シクロブチルフェニルエチル基、3-シクロブチルフェニルエチル基、2-シクロブチルフェニルエチル基、4-シクロペンチルフェニルエチル基、4-シクロヘキシルフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルフェニルエチル基、4-シクロオクタニルフェニルエチル基、2-シクロペンチルフェニルエチル基、2-シクロヘキシルフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルフェニルエチル基、2-シクロオクタニルフェニルエチル基、3-シクロペンチルフェニルエチル基、3-シクロヘキシルフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルフェニルエチル基、3-シクロオクタニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルフェニルエチル基、4-n-ヘキシルフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルフェニルエチル基、4-n-オクタニルフェニルエチル基、2-n-ペンチルフェニルエチル基、2-n-ヘキシルフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルフェニルエチル基、2-n-オクタニルフェニルエチル基、3-n-ペンチルフェニルエチル基、3-n-ヘキシルフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルフェニルエチル基、3-n-オクタニルフェニルエチル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 6-ジ-トーブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-トーブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-トーブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-トーブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-ト-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-ト-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-ト-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-ト-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、

[illegible]

キシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

【0104】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・*n*-ブトキシ基・イソブトキシ基・*sec*-ブトキシ基・*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0105】 R'_3 の置換基としては、好ましくは炭素数11~25のアリール基又は炭素数12~25のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよく、置換アリール基や置換アラルキル基の炭素数がこの範囲内であればよい。

【0106】一般式(II)で表される構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂となる。

【0107】 R'_3 における酸の作用により分解しない基（酸安定基ともいう）としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基（但し、-O-第3級アルキルは除く）、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アル

キルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基である。

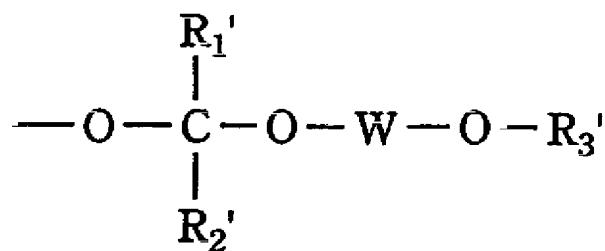
【0108】 R'_3 の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。

【0109】上記 R'_4 におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素が好ましく、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、オクチル等のような炭素数1~8個のものが好ましく、アリール基としては、フェニル、キシリル、トルイル、クメニル、ナフチル、アントラセニル等のような炭素数6~14のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、ヒドロキシエトキシ、プロポキシ、ヒドロキシプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ等のような炭素数1~4個のものが好ましく、アシル基としては、ホルミル、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ベンゾイル等の炭素数1~7のものが好ましく、アシロキシ基としては、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ベンゾイルオキシ等の炭素数2~7個のものが好ましい。

【0110】これら一般式(I)~(III)で示される繰返し単位を含む樹脂は、例えば以下に示す方法により合成される。即ち、一般式(I)で示される構造単位に対応する重合性モノマーを単独重合又は共重合させて得られた樹脂中のOH基を、一般式(II)の下記に示される基、

【0111】

【化67】



【0112】更に一般式(III)の R_{23} で示される基になるように修飾、変換する方法、並びに一般式(I)に対応する重合性モノマーと、一般式(II)に対応する重合性モノマーと、一般式(III)に対応する重合性モノマーとを共重合する方法、あるいは一般式(II)、(III)に対応する重合性モノマーを単独重合又は共重合した後、一般式(II)の上記基、 R_{23} で示される基の一部を加水分解して一般式(I)の構造に変換する方法により合成できる。

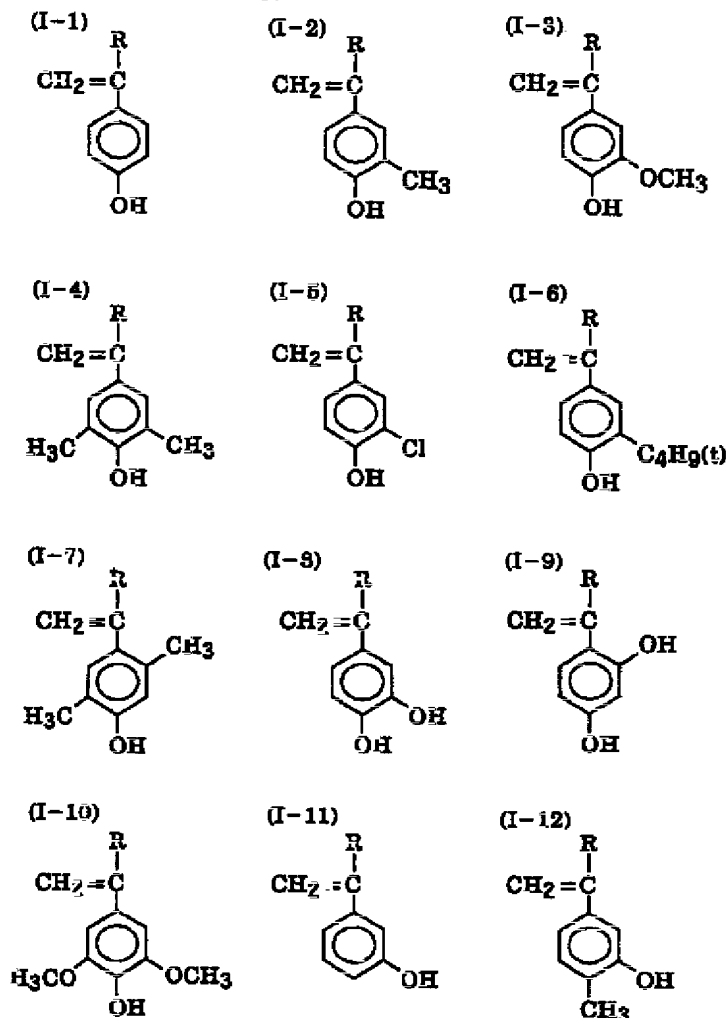
【0113】具体的には、上記一般式(I)に対応する重合性モノマーを適当な溶媒及び触媒を用い、例えば、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-211258号、同5-249682号等に記載されたラジカル重合法で単独重合又は他の重合性モノマーと共重合させた後、得られた樹脂中のOH基を例えば、特開昭60-52845号、特開平5-19482号、同4-219757号、同4-251259号、同5-249682号、同4-211258号、同5-181279号、同6-83059号、同6-194841号等に記載の方法により、一般式(II)の上記基、 R_{23} で示

される基に修飾、変換する方法により合成される。また、一般式(I)、(II)、(III)に対応するモノマー、及び必要に応じて他の重合性モノマーを上記ラジカル重合法等で、共重合させることにより合成される。また、一般式(II)及び／又は(III)に対応するモノマー、及び必要に応じて他の重合性モノマーを上記ラジカル重合法により、あるいは特開平4-350657号、同4-350658号、同6-41221号、同6-41222号、同6-65332号、同6-65333号等に記載されたリビングアニオン重合法により、単独重合又は共重合させた後、一般式(II)の上記基及び／又は R_{23} で示される基の一部を加水分解して一般式(I)の構造に変換する方法、更に引き続き含量調整のため、再度一般式(II)の上記基及び／又は R_{23} で示される基に修飾、変換する方法により合成される。

【0114】このような一般式(I)に対応する重合性モノマーの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

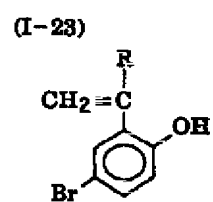
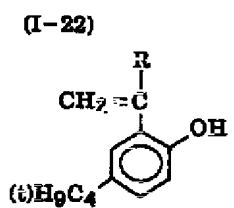
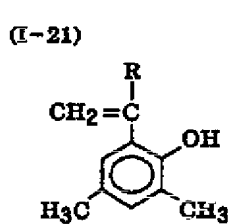
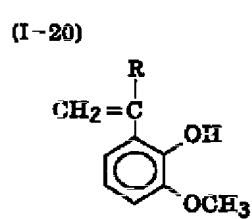
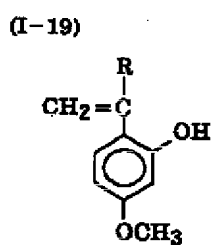
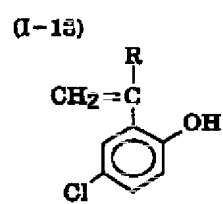
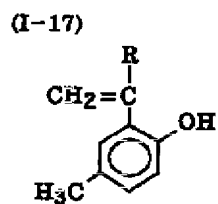
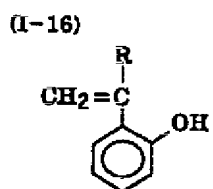
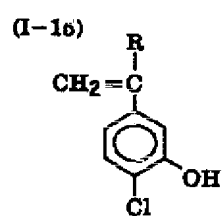
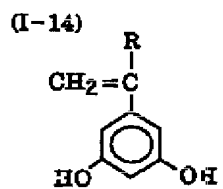
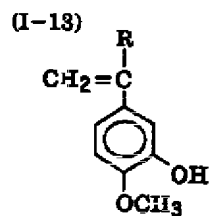
【0115】

【化68】



【0116】

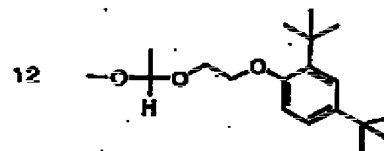
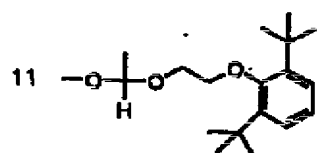
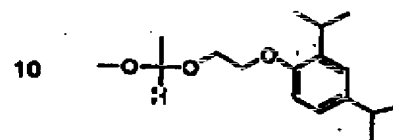
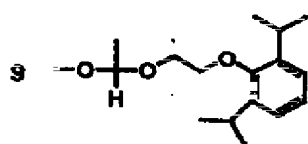
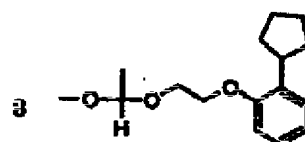
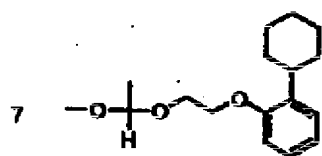
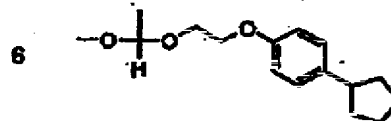
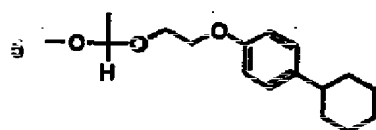
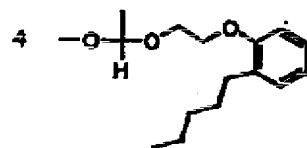
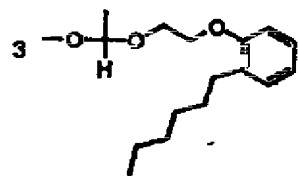
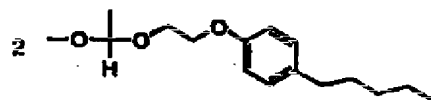
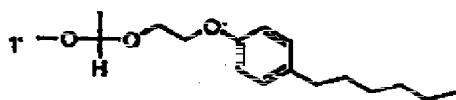
【化69】



式中Rは水素原子又はメチル基を示す。

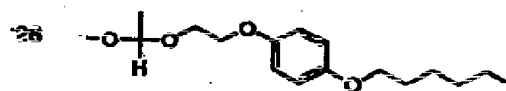
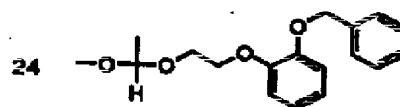
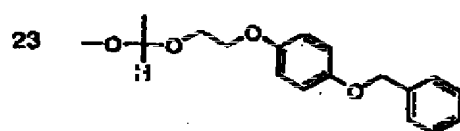
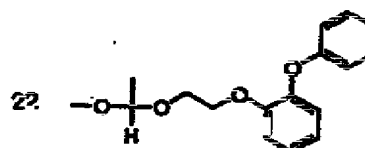
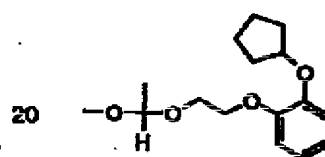
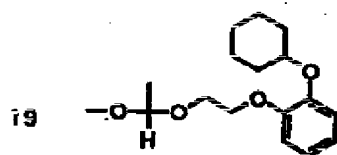
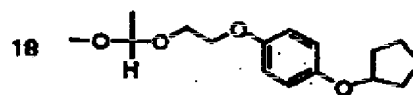
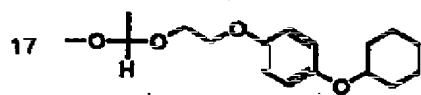
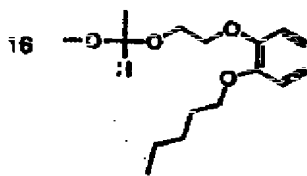
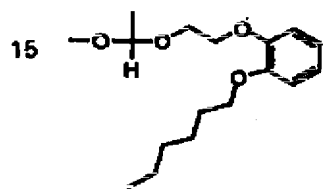
【0117】一般式(II)で示される重合性モノマーの
具体例としては、上記化合物例(I-1)～(I-2
3)のOH基を以下の基で置換したものが挙げられる。

【0118】
【化70】



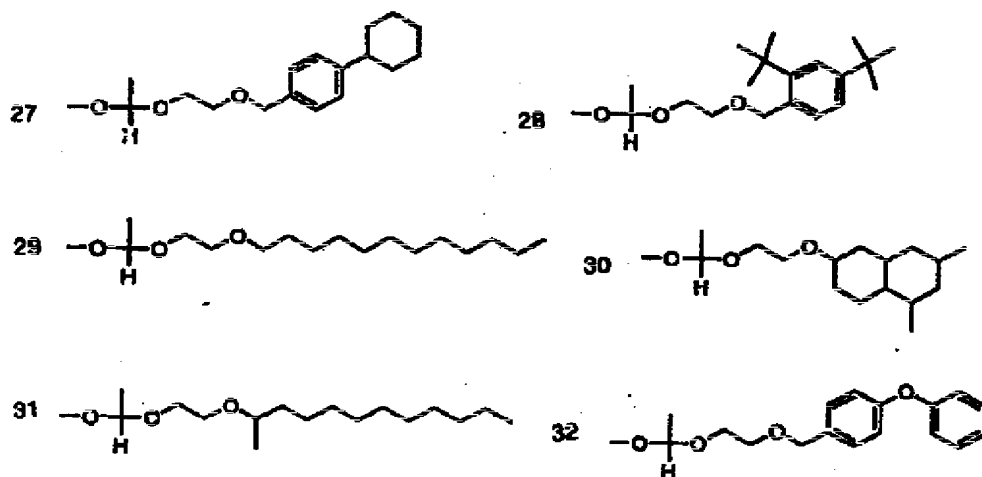
【0119】

【化71】



【0120】

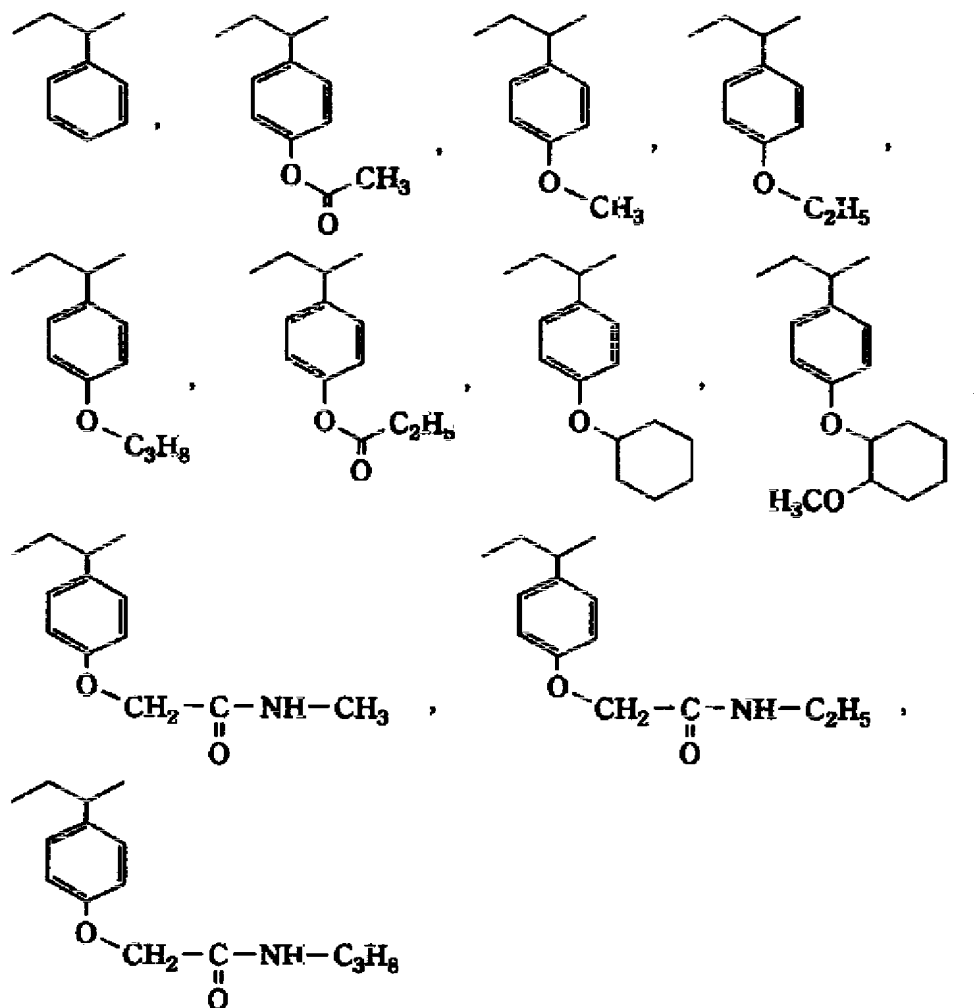
【化72】



【0121】また、一般式(III)で示される重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

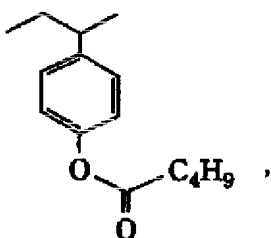
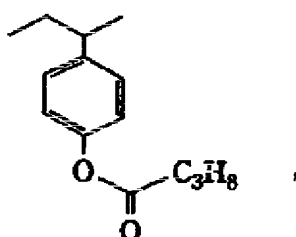
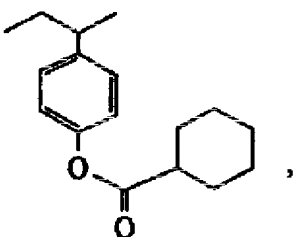
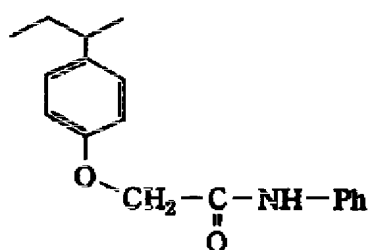
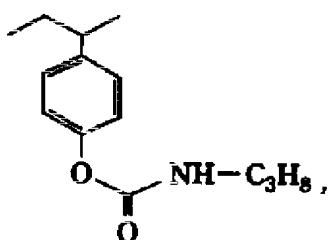
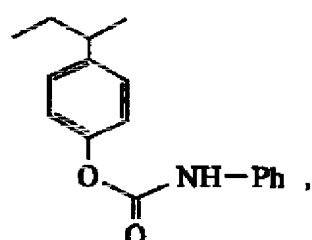
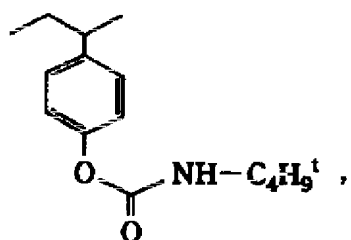
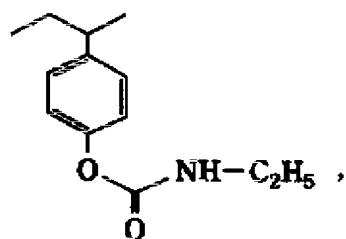
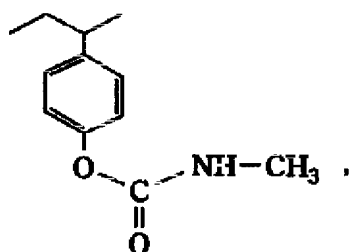
【0122】
【化73】

酸安定基含有モノマー



【0123】

【化74】



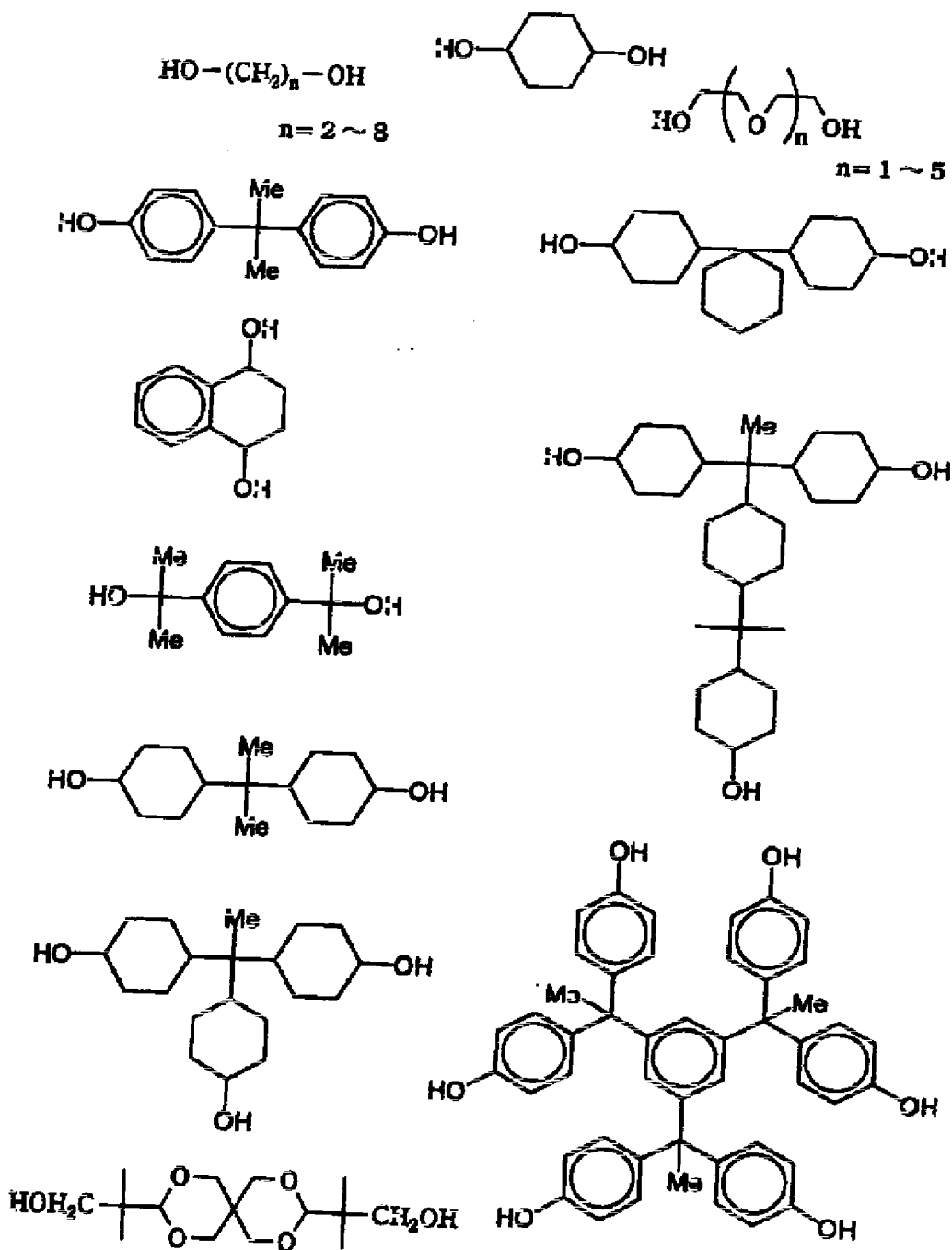
【 0 1 2 4 】 本発明において、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂は、一般式 (I) 、 (II) 及び (III) で表される構造単位の他に共重成分として他のモノマー単位を含んでもよい。

【 0 1 2 5 】 本発明で用いる樹脂は、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加して、ポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の数に対して、

0.01～10mol%、好ましくは0.05～8 mol%、更に好ましくは0.1～5 mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 6 】

【 化 7 5 】



【０１２７】一般式（Ⅰ）～（Ⅲ）で示される繰返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせる樹脂中に存在させてもよい。樹脂における一般式（Ⅰ）で示される繰返し構造単位の含量は、好ましくは３０～９０モル％、より好ましくは４０～８５モル％、更に好ましくは５０～８０モル％である。樹脂における一般式（Ⅰ）で示される繰返し構造単位の含量は、好ましくは３～４０モル％、より好ましくは５～４０モル％、更に好ましくは１０～４０モル％である。樹脂における一般式（Ⅲ）で示される繰返し構造単位の含量は、好まし

くは5〜40モル%、より好ましくは7〜35モル%、更に好ましくは7〜30モル%である。また本発明のポジ型感光性組成物に含有される樹脂は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよい。

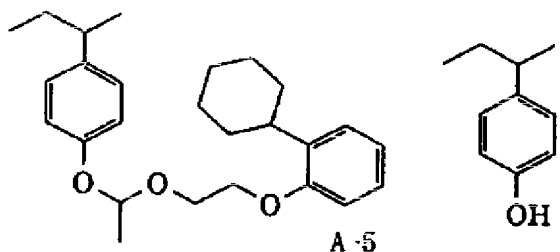
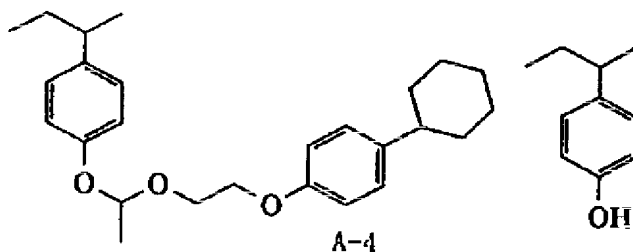
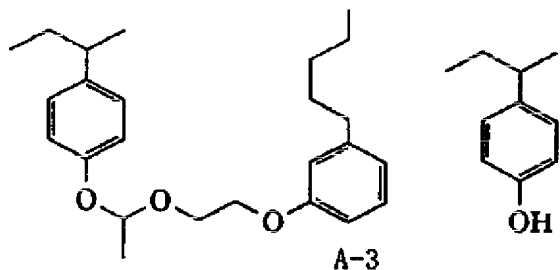
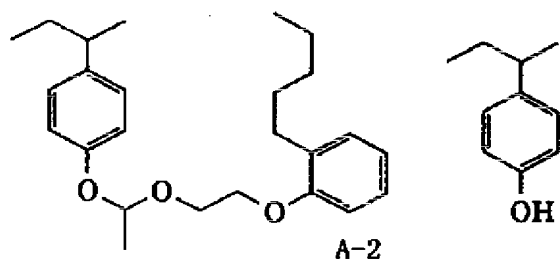
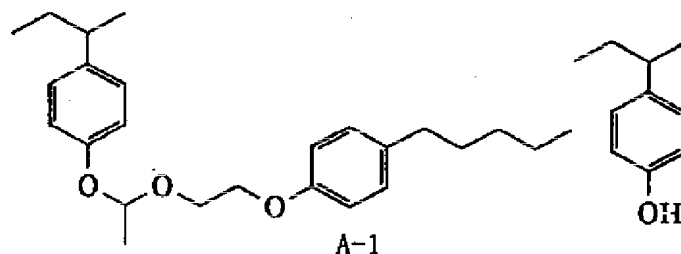
【0128】上記の方法によって合成される上記一般式(I)～(III)の繰返し構造単位を有する樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000～200,000であ

り、より好ましくは5,000～70,000である。
 また、分散度 (M_w/M_n) は、好ましくは1.0～
 4.0、より好ましくは1.0～2.0、特に好ましく
 は1.0～1.6であり、分散度が小さい程、耐熱性、
 画像形成性（パターンプロファイル、デフォーカスラチ
 チュード等）が良好となる。上記一般式（I）～(III)
 の繰り返し構造単位を有する樹脂のポジ型感光性組成物

中（塗布溶媒を除く）の含有量は、好ましくは50～9
 9重量%、更に好ましくは70～97重量%である。一
 般式（I）～(III) の繰り返し構造単位を有する樹脂の
 具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるも
 のではない。

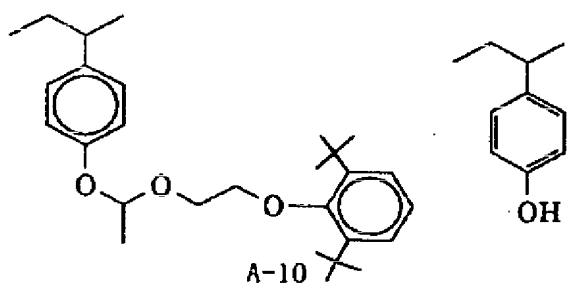
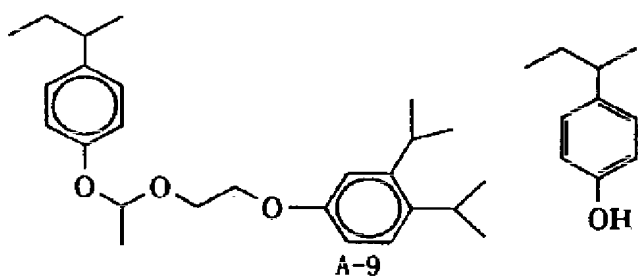
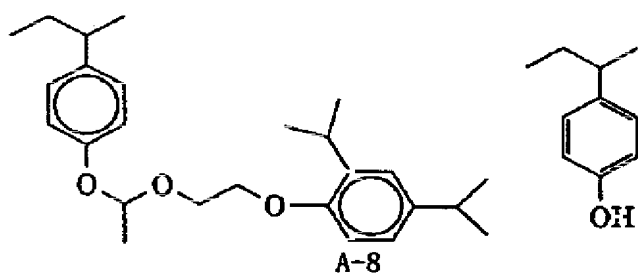
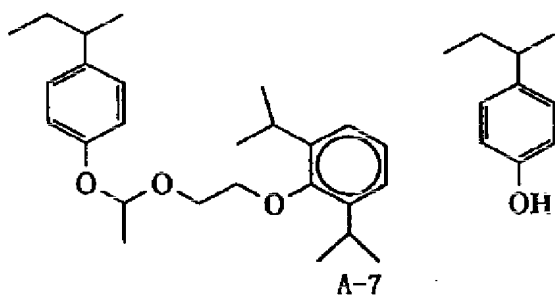
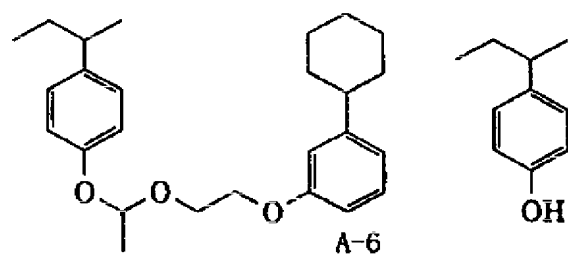
【0129】

【化76】



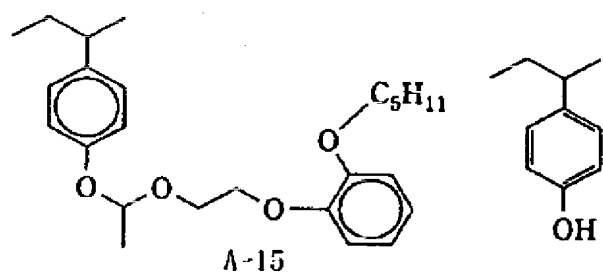
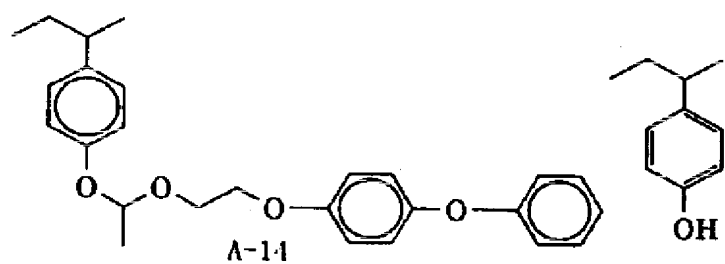
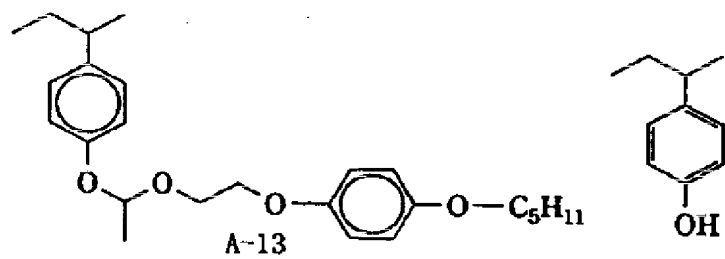
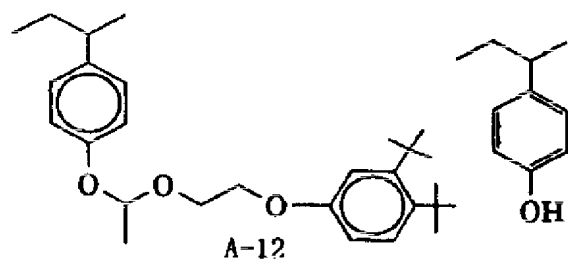
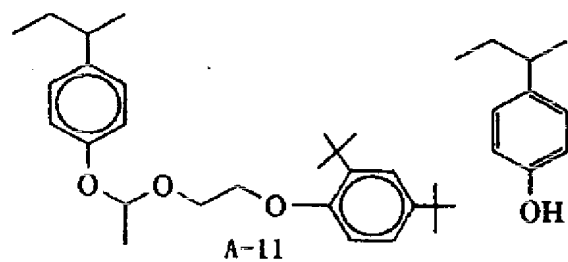
【0130】

【化77】



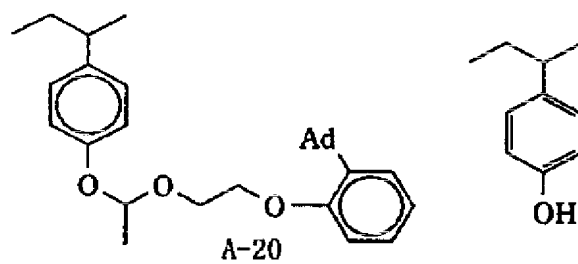
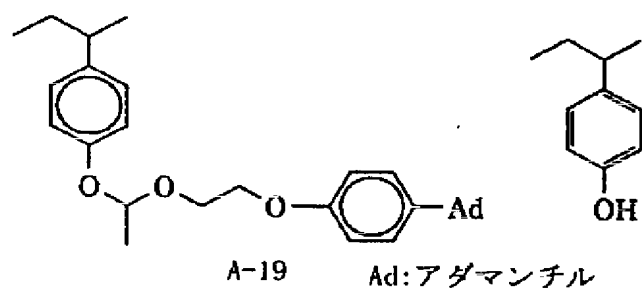
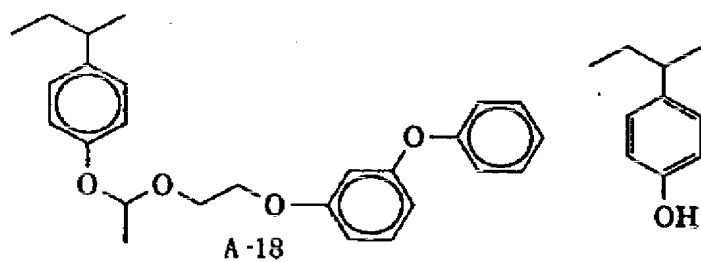
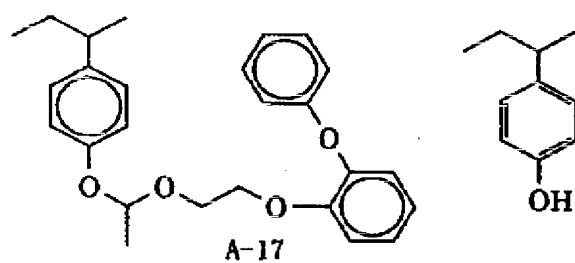
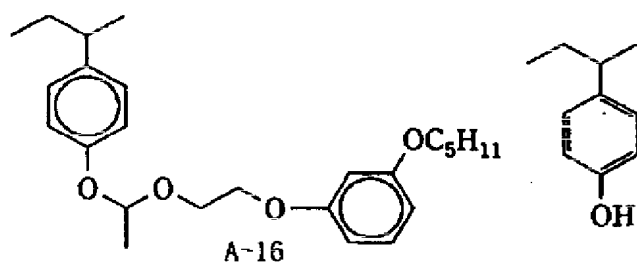
【0131】

【化78】



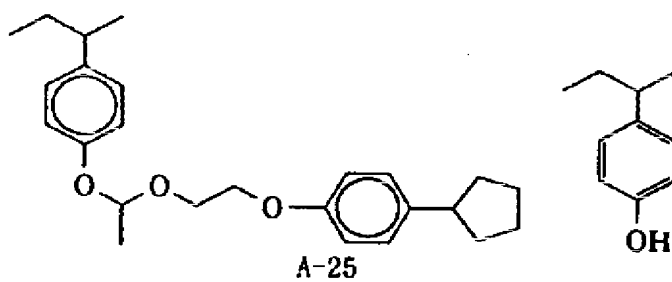
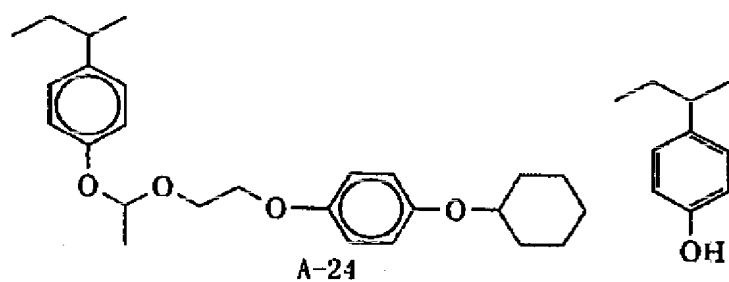
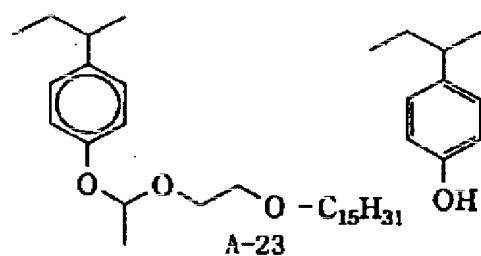
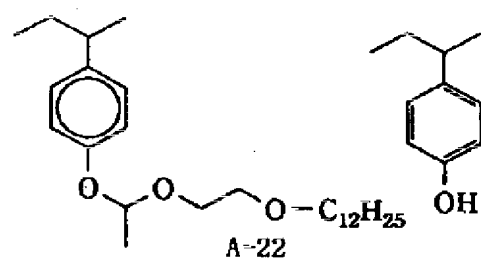
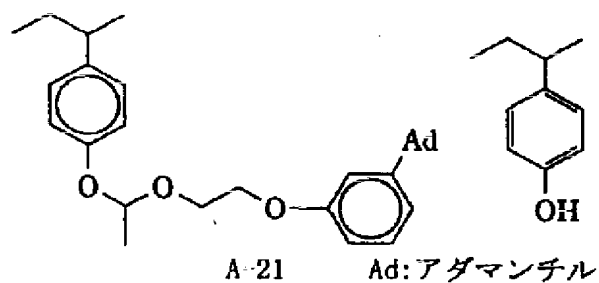
【0132】

【化79】



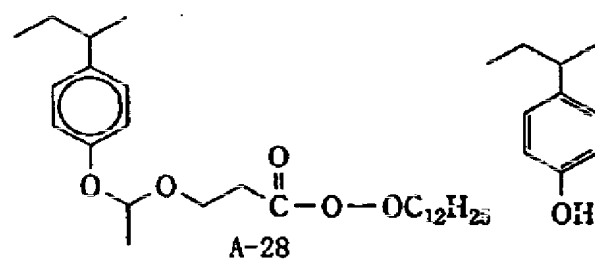
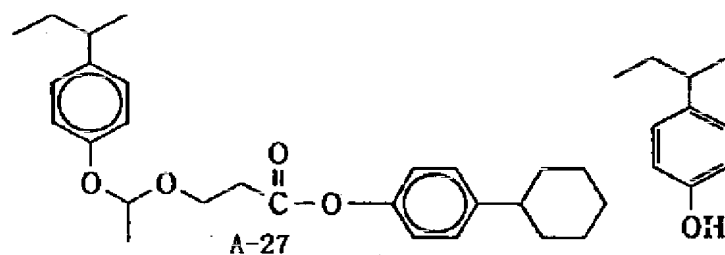
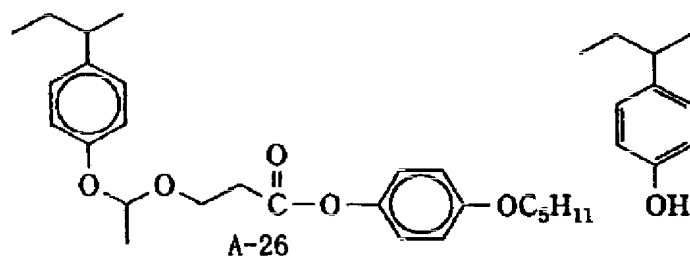
【0133】

【化80】



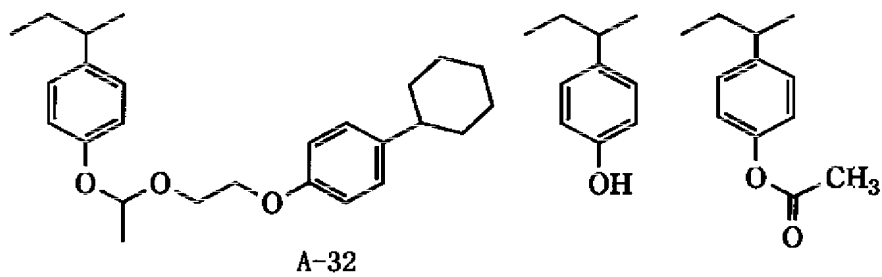
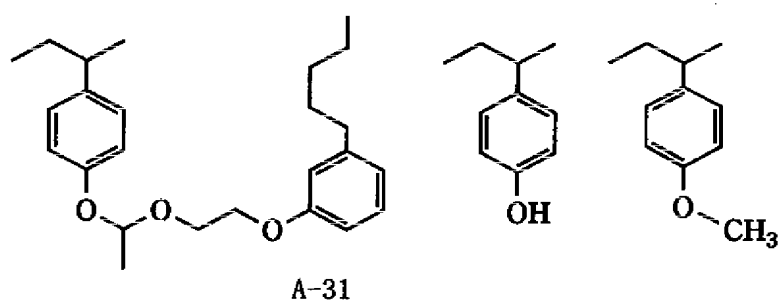
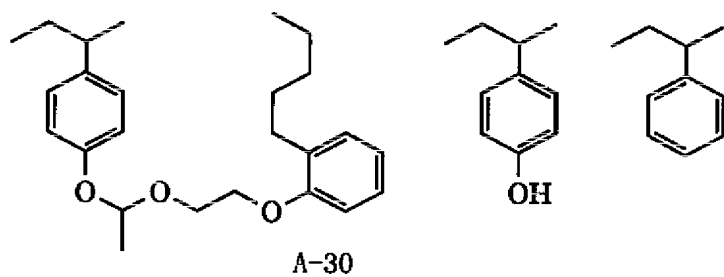
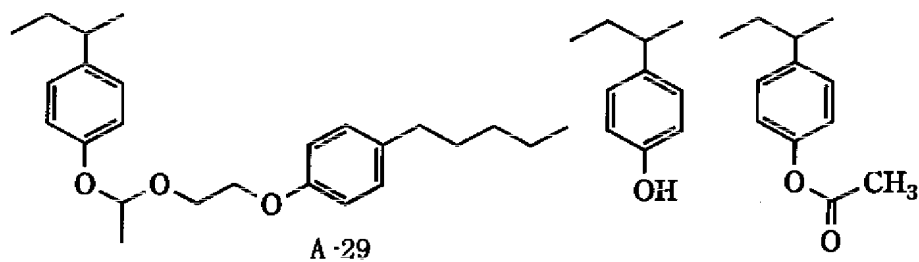
【0134】

【化81】



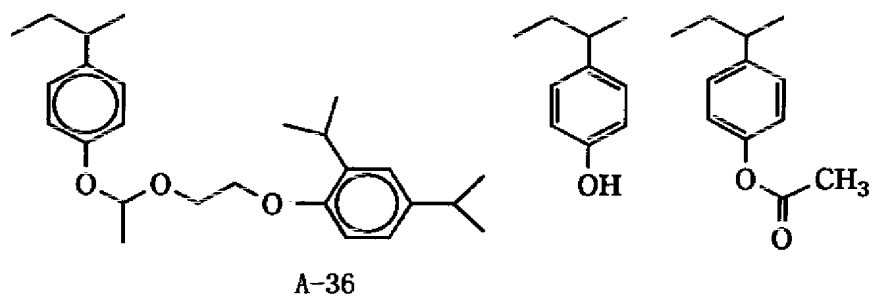
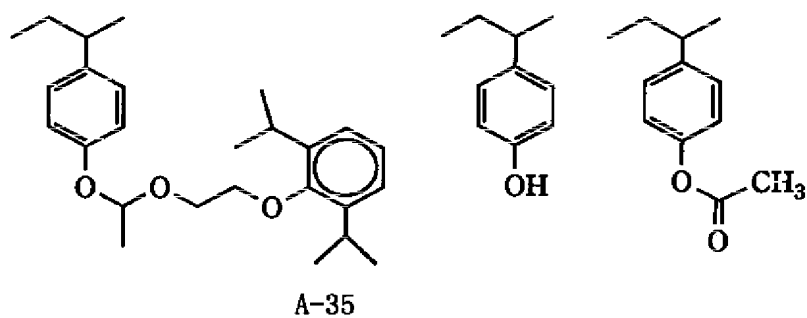
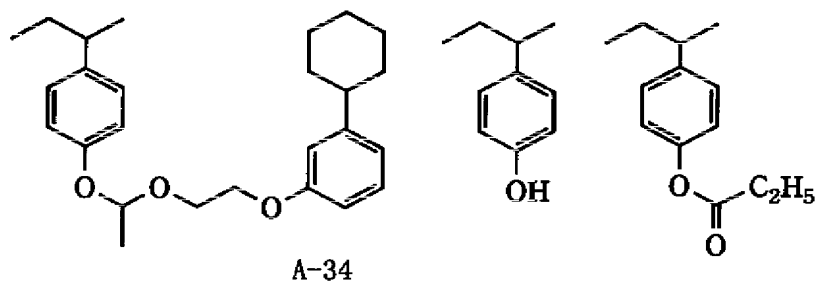
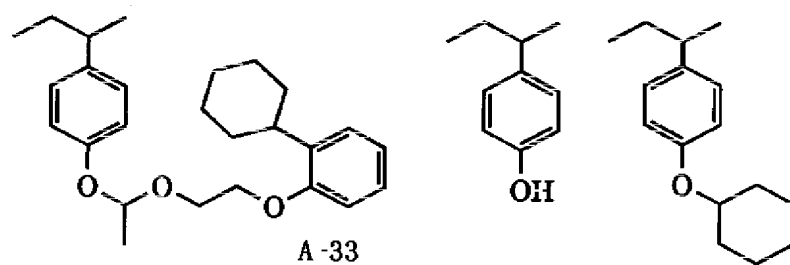
【0135】

【化82】



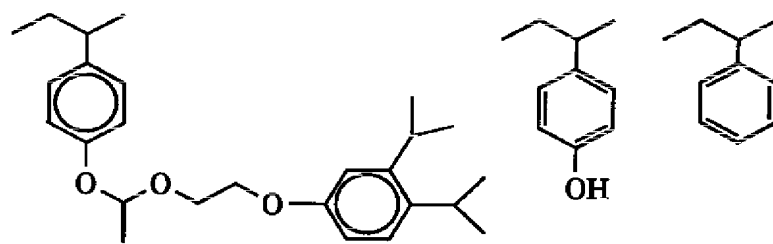
【0136】

【化83】

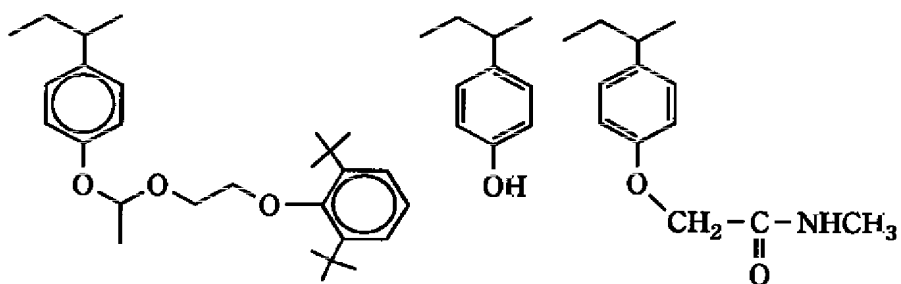


【0137】

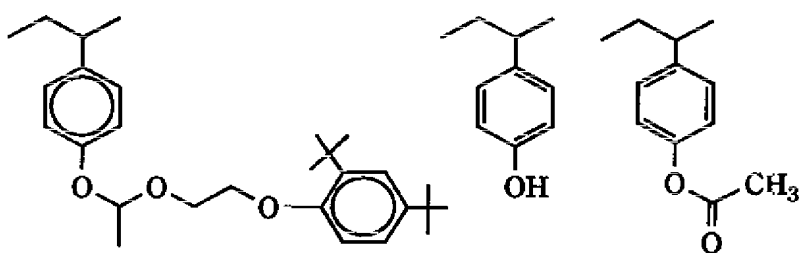
【化84】



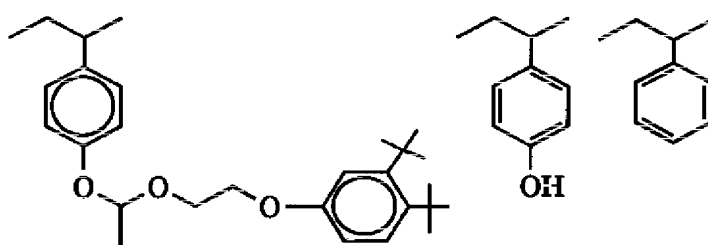
A-37



A-38



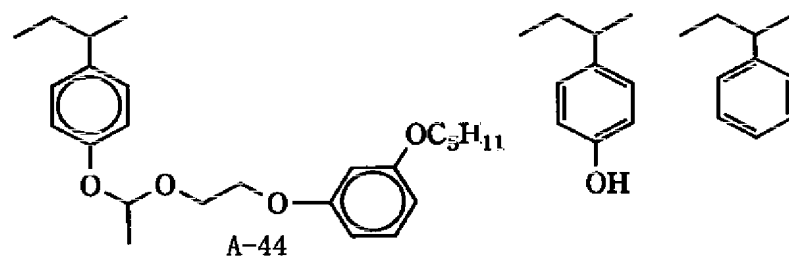
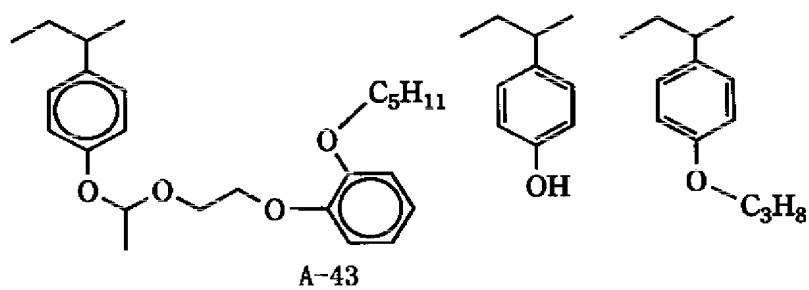
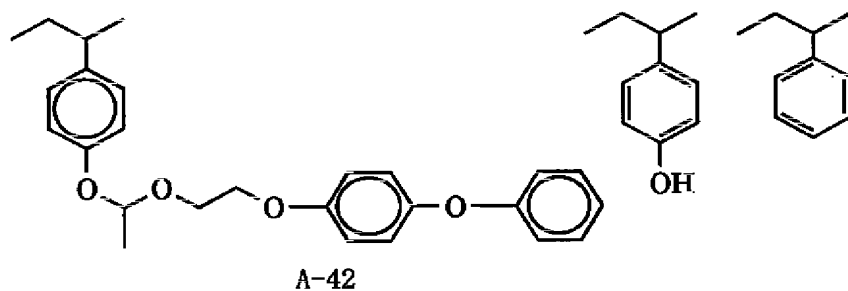
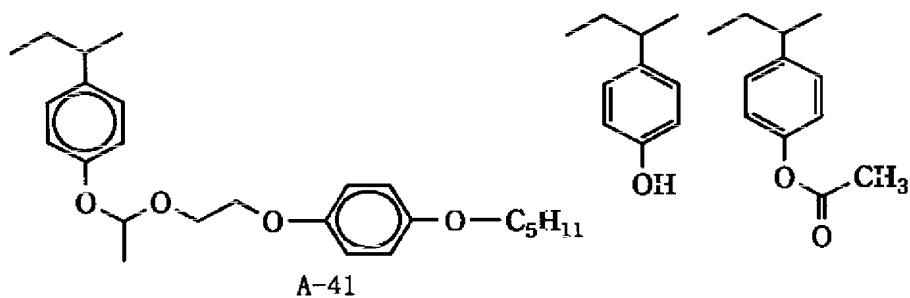
A-39



A-40

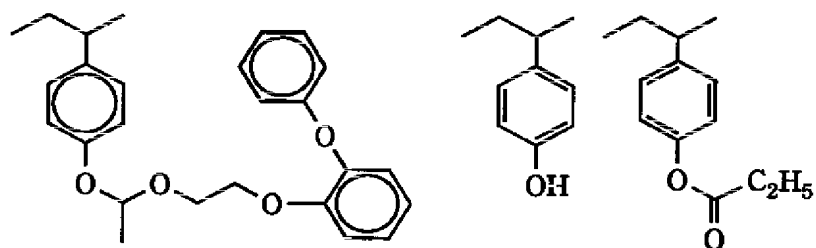
【0138】

【化85】

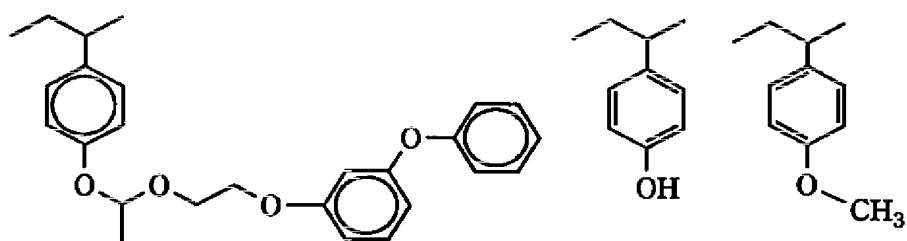


【0139】

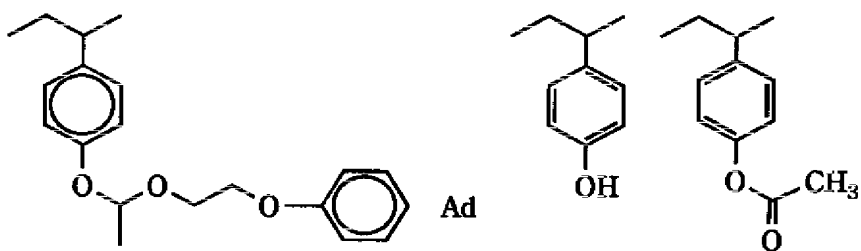
【化86】



A-45

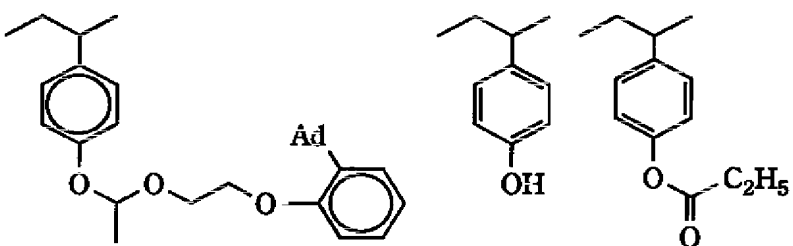


A-46



A-47

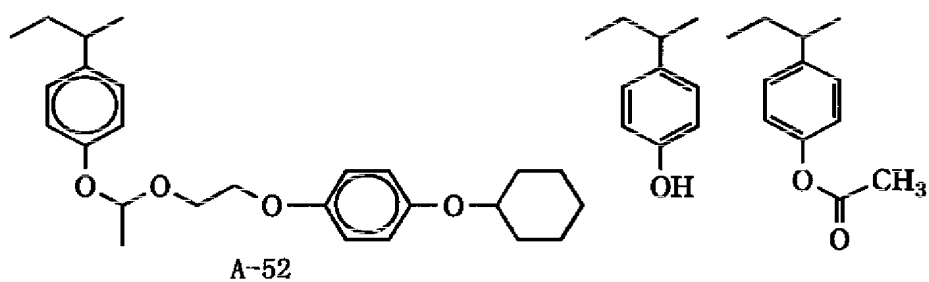
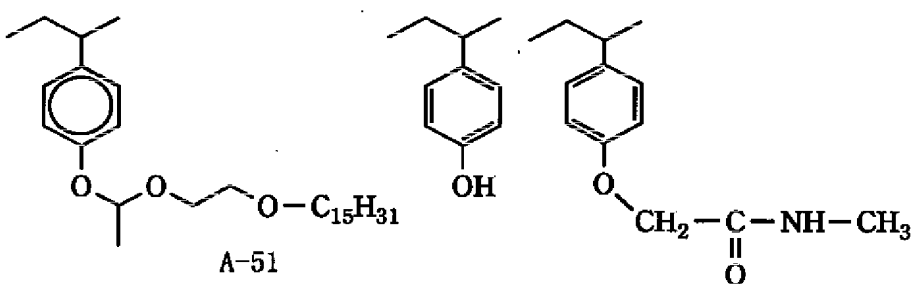
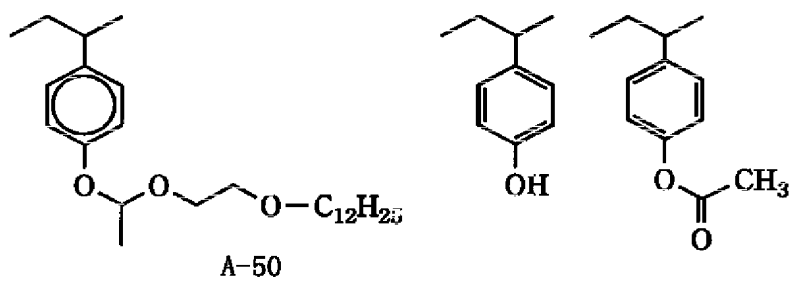
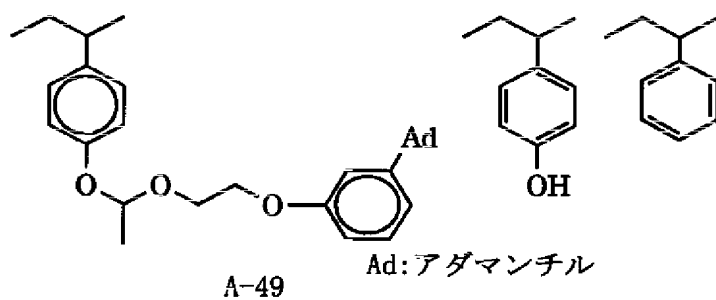
Ad: アダマンチル



A-48

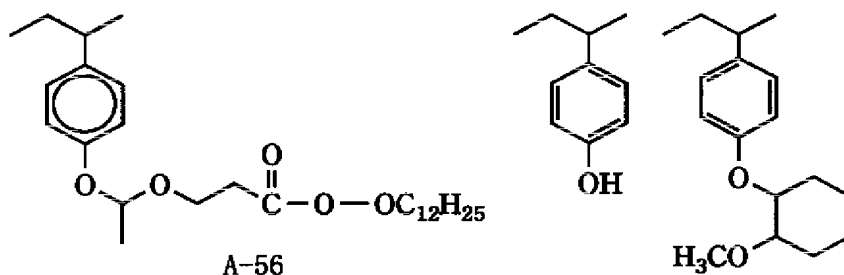
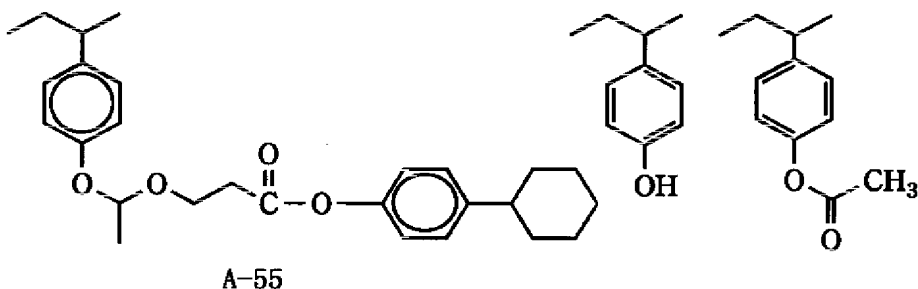
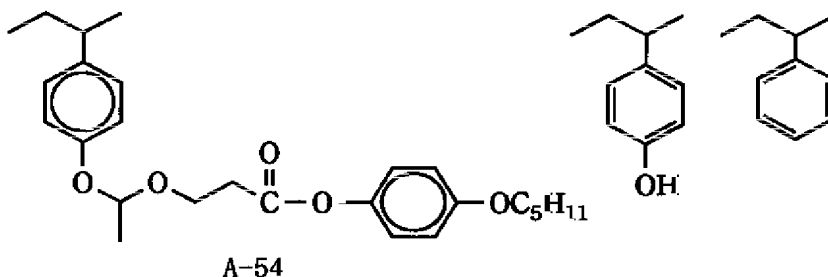
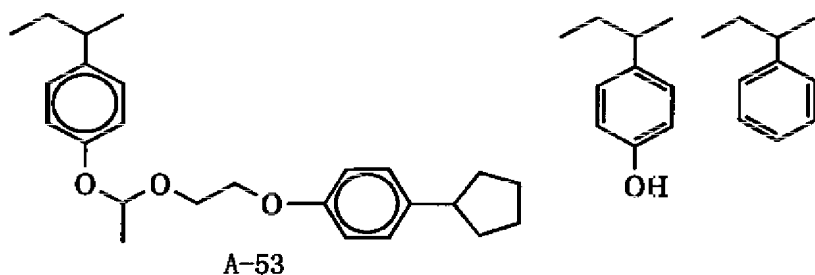
【0140】

【化87】



【0141】

【化88】



【0142】上記、一般式(I)～(III)の繰返し構造単位を有する樹脂以外に酸分解性基を有する樹脂を併用してもよい。本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる他の酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-\text{COOA}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{C}(\text{O})\text{OA}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、

$-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-\text{A}^0$ 又は $-\text{C}(\text{O})\text{OA}^0$ 基を示す(R^0 、 $\text{R}^{01}\sim\text{R}^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

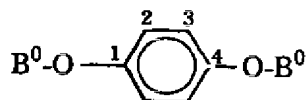
【0143】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テ

トラヒドロピラニルエーテル基である。

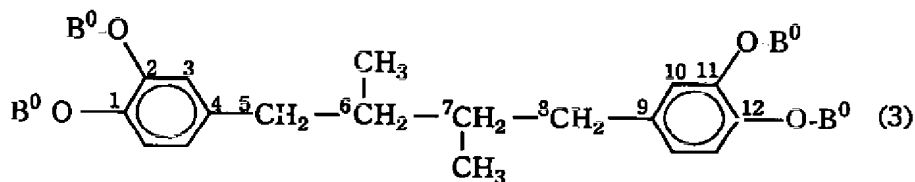
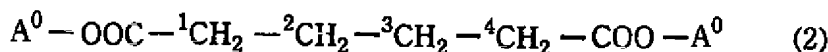
【0144】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-\text{OH}$ もしくは $-\text{COOH}$ 、好ましくは $-\text{R}^0-\text{COOH}$ もしくは $-\text{A}^0-\text{OH}$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0145】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0146】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。



(1)



酸分解性基： $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0149】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000

【0147】上記光酸発生剤、酸で分解し得る基を有する樹脂とともに、後記する酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合することが好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0148】

【化89】

0、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0150】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})$

(R^{02}) (R^{03}) もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0151】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・*n*-ブトキシ基・イソブトキシ基・*sec*-ブトキシ基・*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0152】酸により分解しうる基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテ

ル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

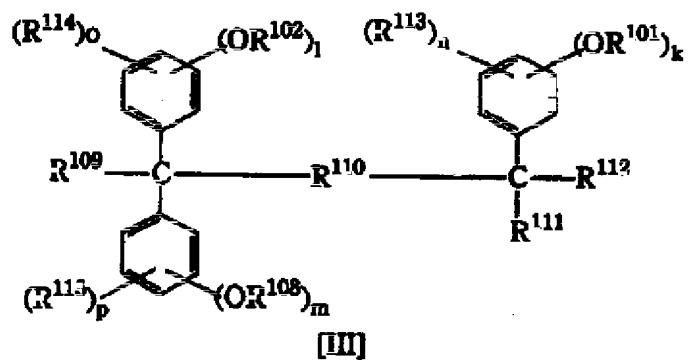
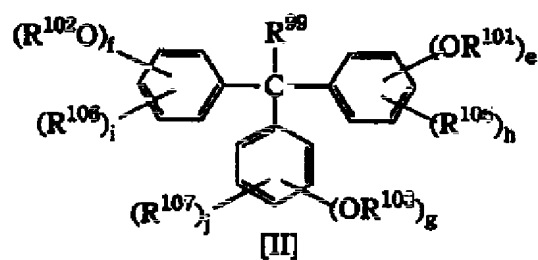
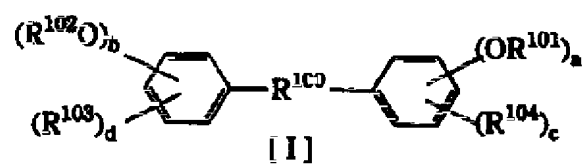
【0153】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上記に示した基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0154】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0155】より具体的には、一般式 [I] ~ [XVI] で表される化合物が挙げられる。

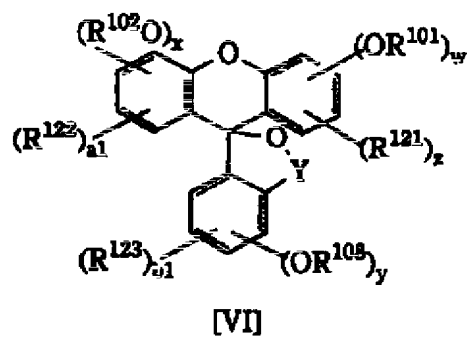
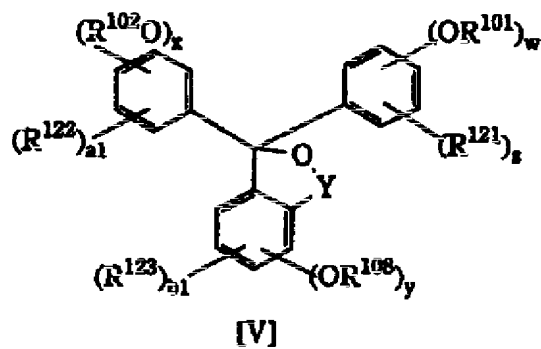
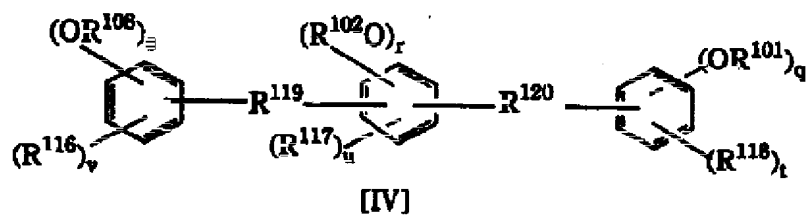
【0156】

【化90】



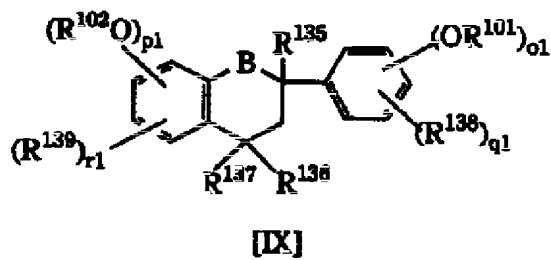
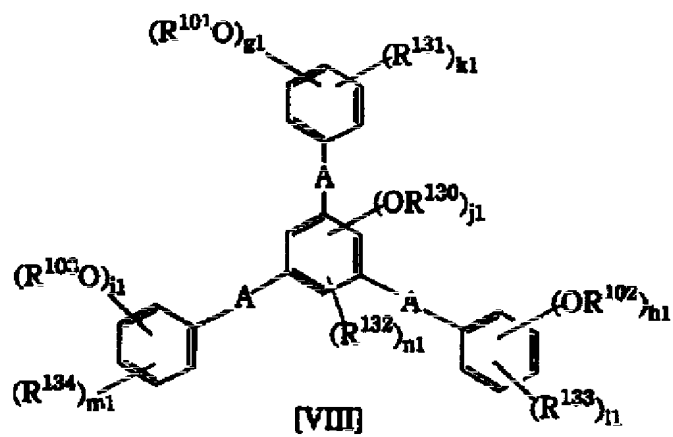
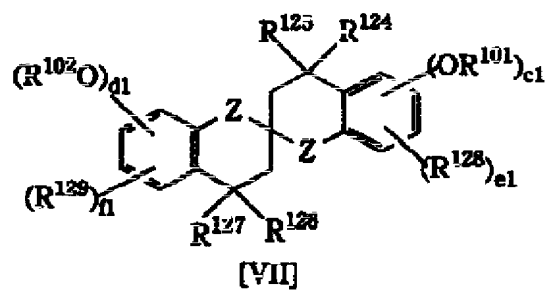
【0157】

【化91】



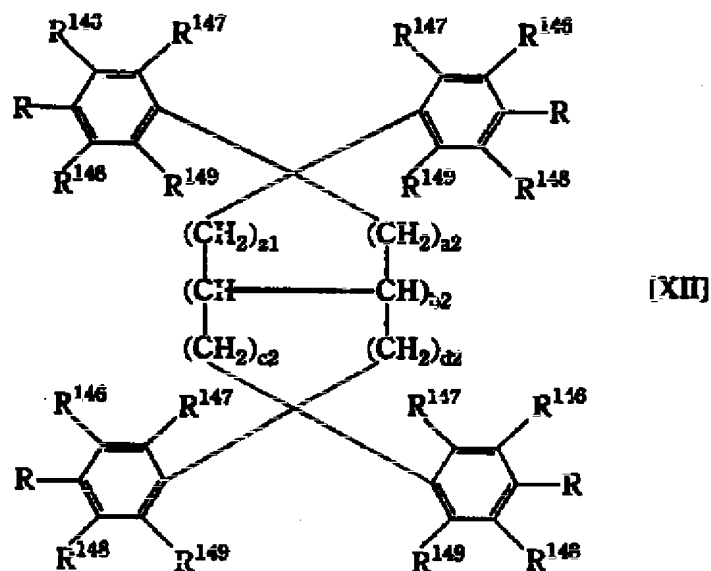
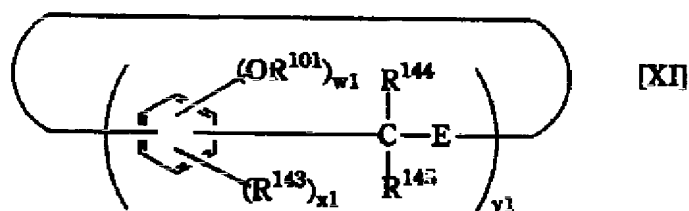
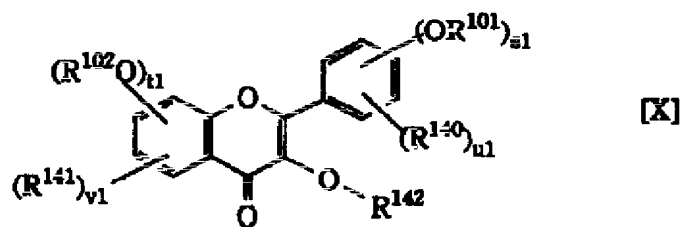
【0158】

【化92】



【0159】

【化93】

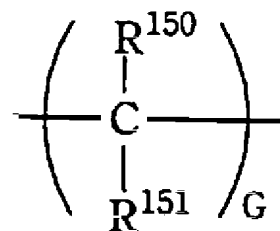


【0160】 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0161】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC$ 、 $ONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0162】

【化94】



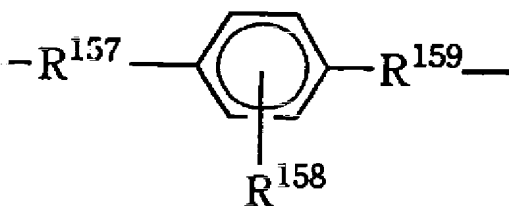
【0163】ここで、 $G=2\sim 6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、
 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、
 R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、
 R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R⁹⁹、R¹⁰³ ~ R¹⁰⁷、R¹⁰⁹、R¹¹¹ ~ R¹¹⁸、R¹²¹ ~ R¹²³、R¹²⁸ ~ R¹²⁹、R¹³¹ ~ R¹³⁴、R¹³⁸ ~ R¹⁴¹ 及び R¹⁴³ : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラール基、アラールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは-N(R¹⁵⁵)(R¹⁵⁶) (R¹⁵⁵、R¹⁵⁶: H, アルキル基、もしくはアリール基)

R¹¹⁰ : 単結合、アルキレン基、もしくは

【0164】

【化95】



【0165】R¹⁵⁷、R¹⁵⁹ : 同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、-O-, -S-, -CO-, もしくはカルボキシル基、

R¹⁵⁸ : 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基(例えば、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1-*tert*-ブトキシ-1-エチル基)で置き換ってもよい。

【0166】R¹¹⁹、R¹²⁰ : 同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、

R¹²⁴ ~ R¹²⁷ : 同一でも異なってもよく、水素原子もしくはアルキル基、

R¹³⁵ ~ R¹³⁷ : 同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

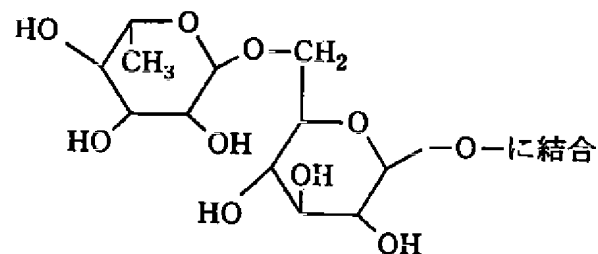
R¹⁴² : 水素原子、-R⁰-COO-C (R⁰¹)

(R⁰²) (R⁰³) 又は-CO-O-C (R⁰¹) (R⁰²)

(R⁰³)、もしくは

【0167】

【化96】



【0168】R¹⁴⁴、R¹⁴⁵ : 同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

R¹⁴⁶ ~ R¹⁴⁹ : 同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラール基、アラールオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

Y : -CO-, もしくは-SO₂-,

Z, B : 単結合、もしくは-O-,

A : メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、

E : 単結合、もしくはオキシメチレン基、

a~z, a1~y1 : 複数の時、() 内の基は同一又は異なってもよい、

a~q, s, t, v, g1~i1, k1~m1, o1, q1, s1, u1 : 0もしくは1~5の整数、

r, u, w, x, y, z, a1~f1, p1, r1, t1, v1~x1 : 0もしくは1~4の整数、

j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2 : 0もしくは1~3の整数、z1, a2, c2, d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1 : 3~8の整数、

(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) ≥ 2、

(j1+n1) ≤ 3、

(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1),

(t1+v1), (x1+w1) ≤ 4、但し一般式 [V] の場合は(w+

z), (x+a1) ≤ 5、

(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q

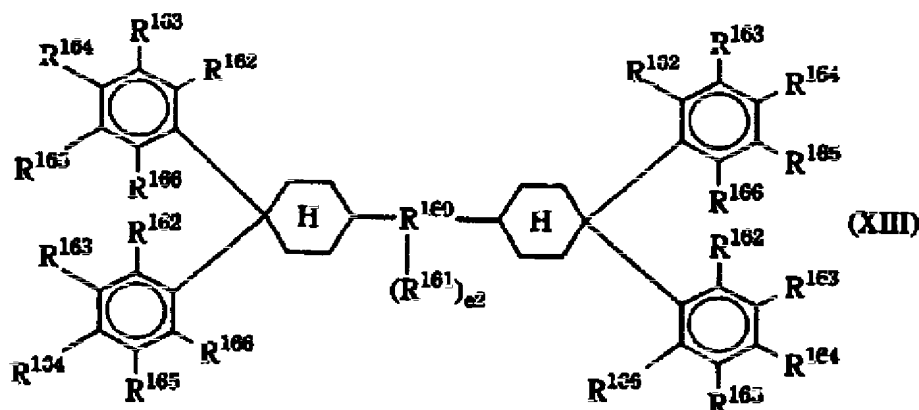
+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1)

≤ 5、

を表す。

【0169】

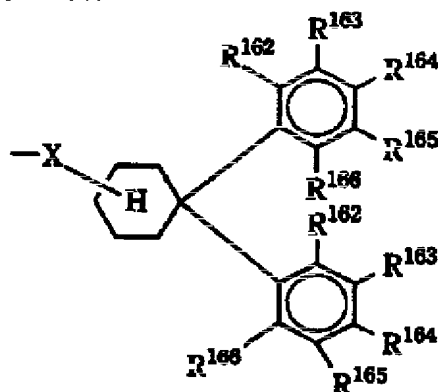
【化97】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



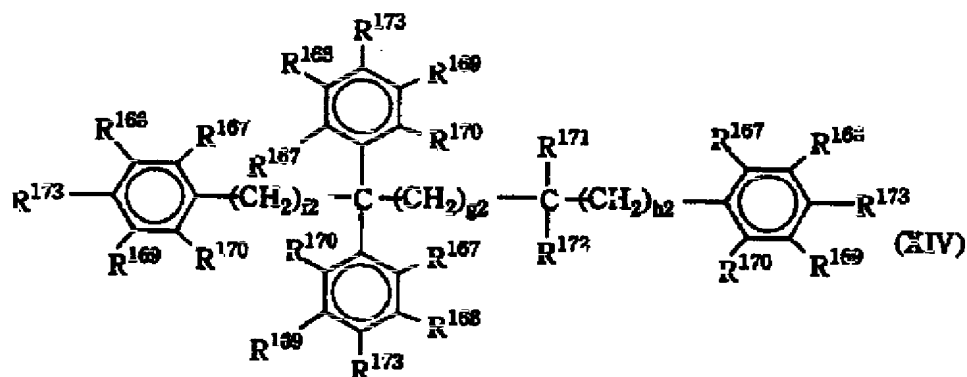
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X: 2価の有機基、

e_2 : 0 もしくは 1、を表わす。

【0170】

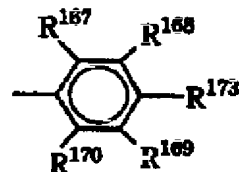
【化98】



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4～6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



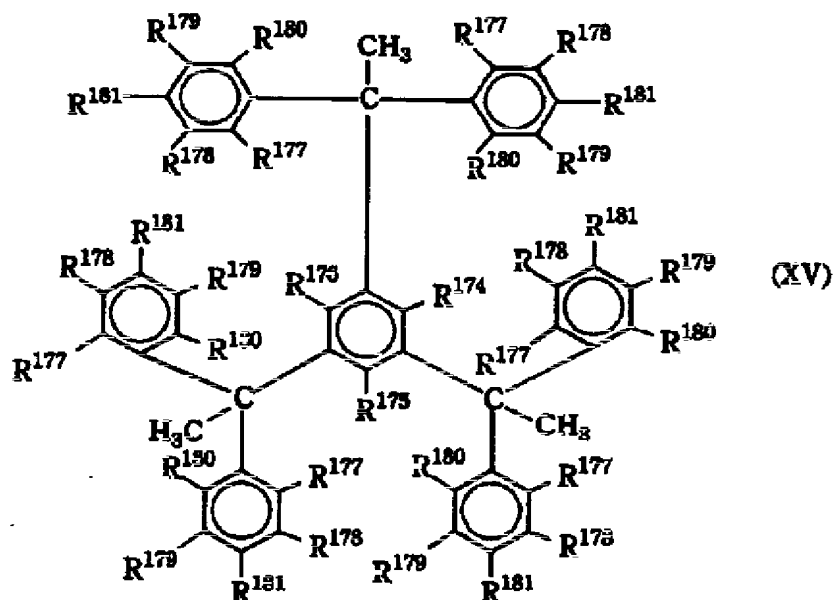
R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

f_2, h_2 : 0 もしくは 1、
 g_2 : 0 もしくは 1～4 の整数、

を表す。

【0171】

【化99】



ここで、

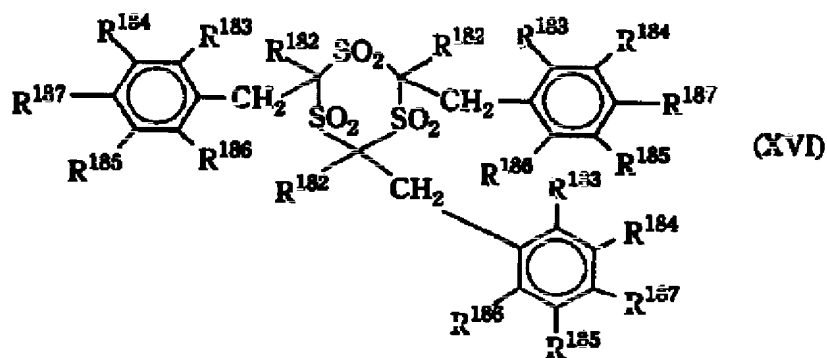
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基、もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は、水酸基である、

を表す。

【0172】

【化100】



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

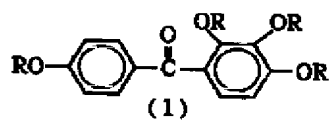
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は、水酸基である、

を表す。

【0173】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

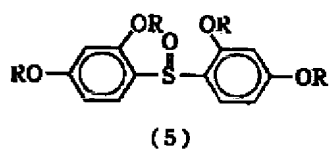
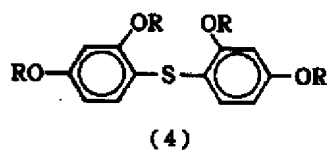
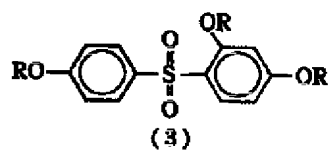
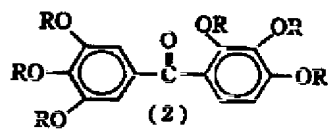
【0174】

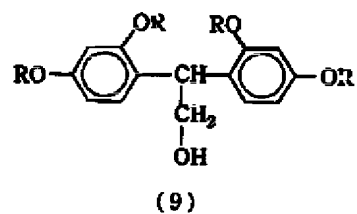
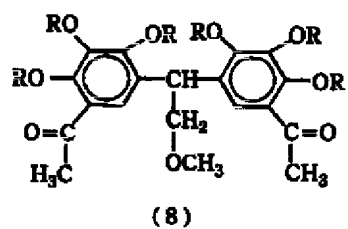
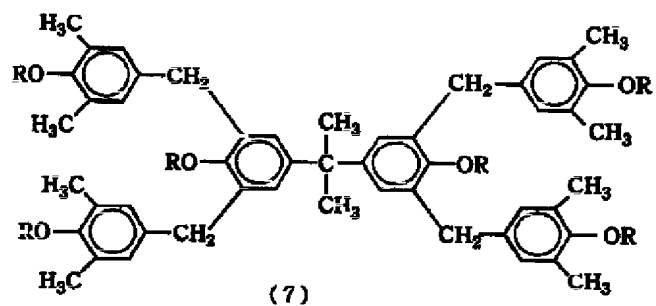
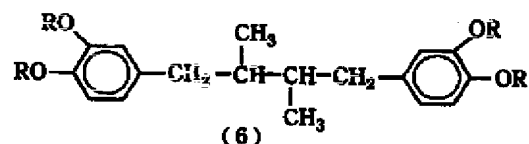
【化101】



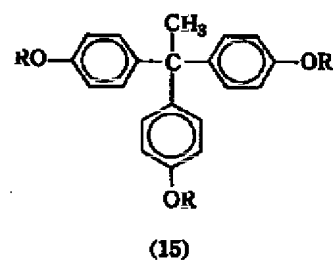
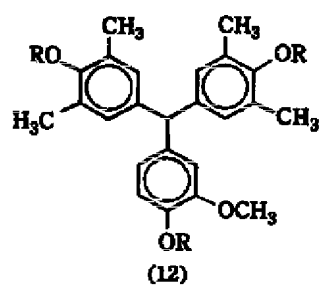
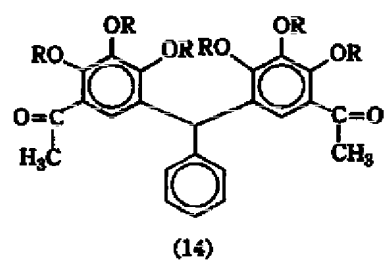
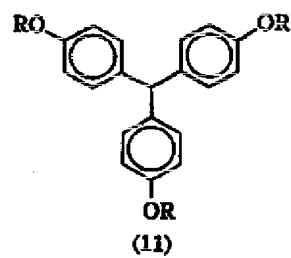
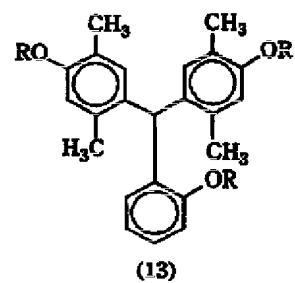
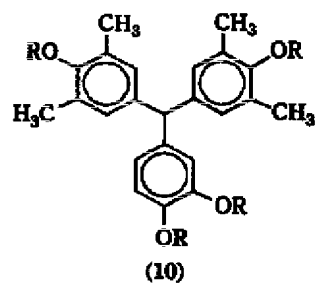
【0175】

【化102】





【0176】
【化103】

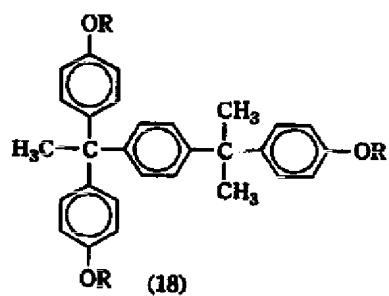
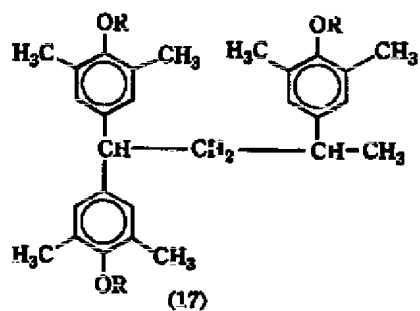
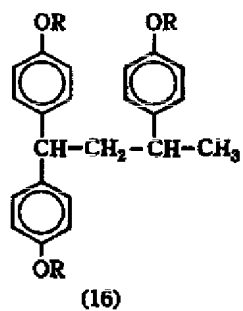


【0177】

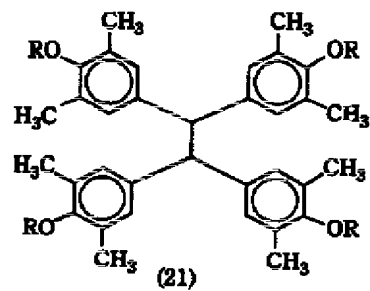
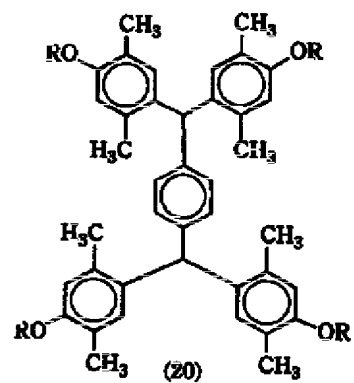
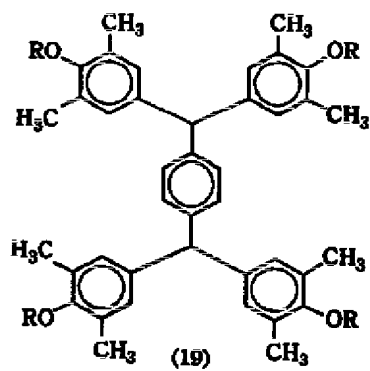
【化104】

【0178】

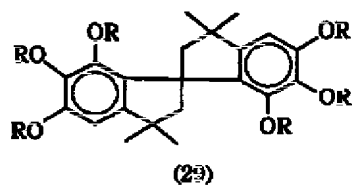
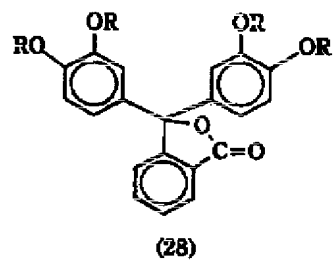
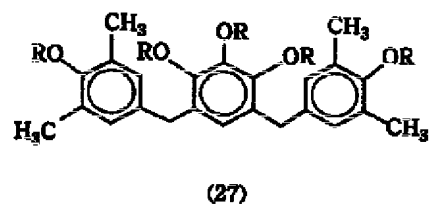
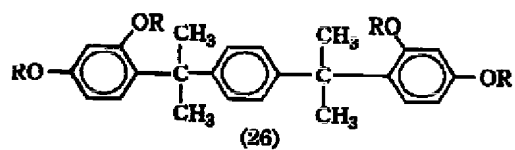
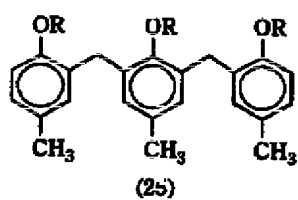
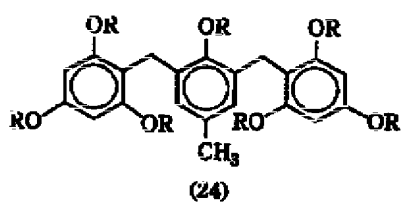
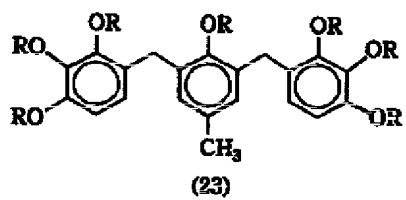
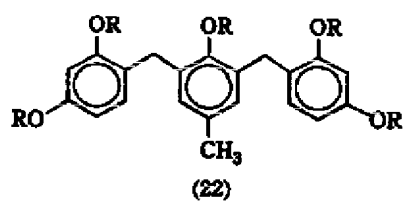
【化105】



【0179】
【化106】

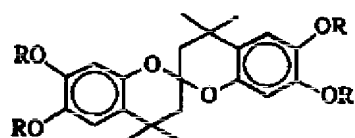


【0180】
【化107】

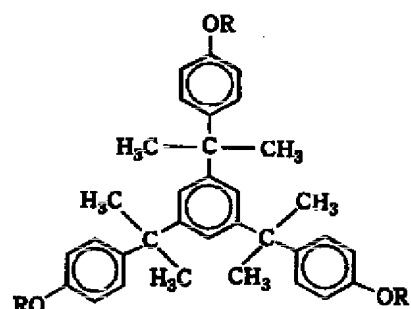


【0181】
【化108】

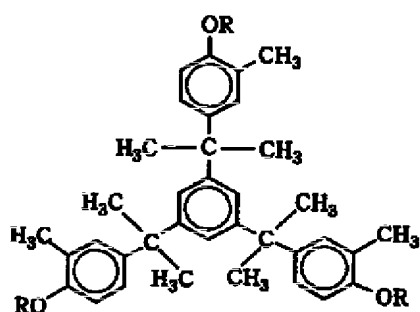
【0182】
【化109】



(30)



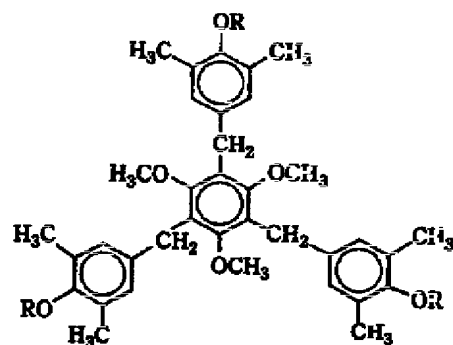
(31)



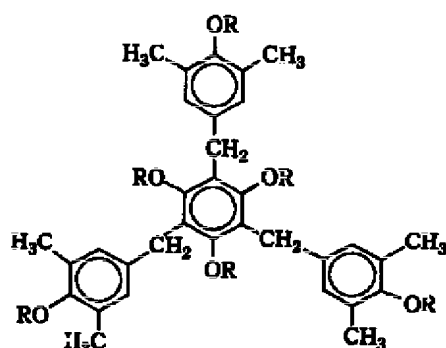
(32)

【0183】

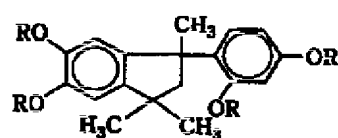
【化110】



(33)



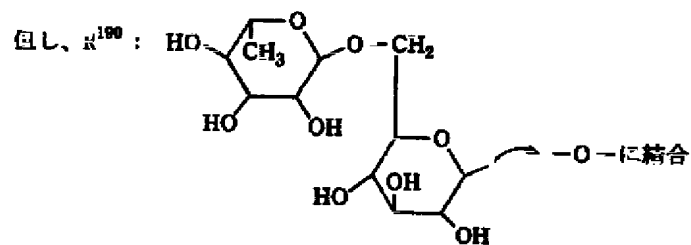
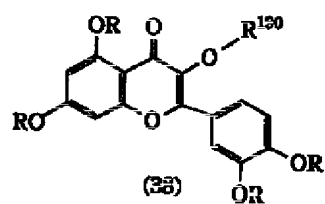
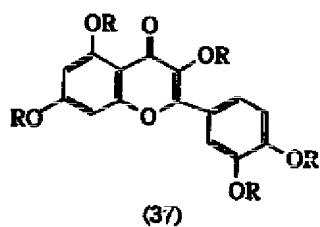
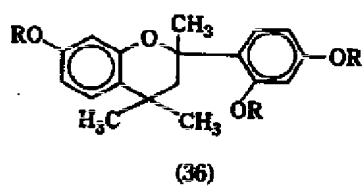
(34)



(35)

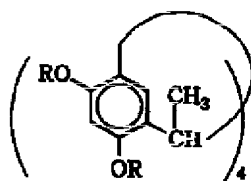
【0184】

【化111】

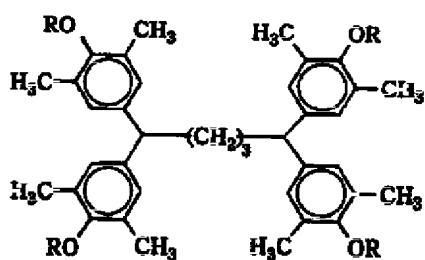


【0185】

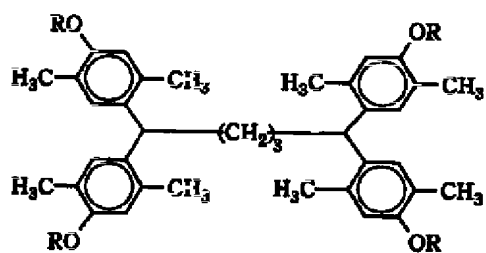
【化112】



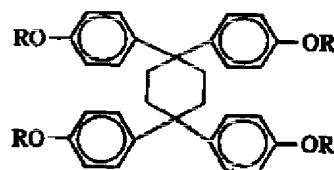
(39)



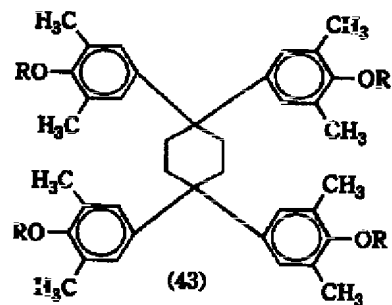
(40)



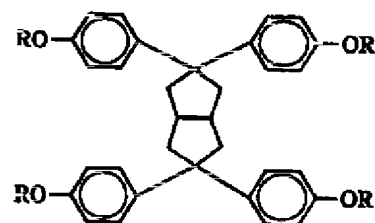
(41)



(42)



(43)



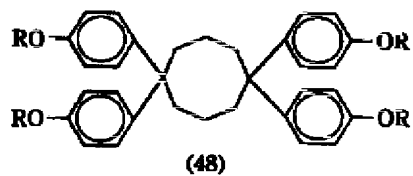
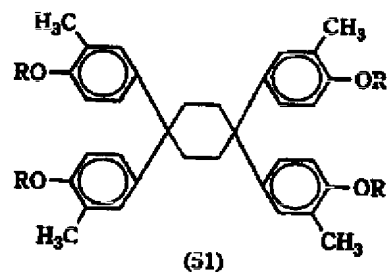
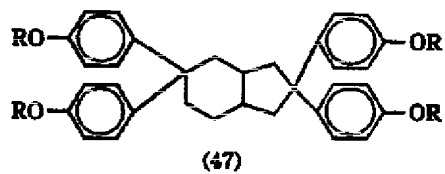
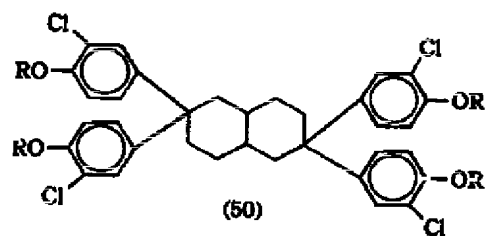
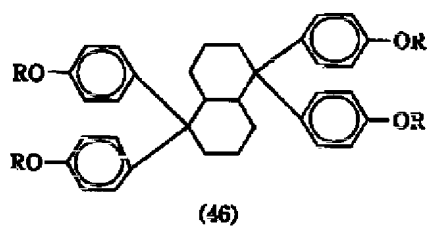
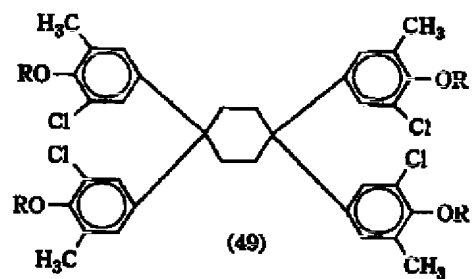
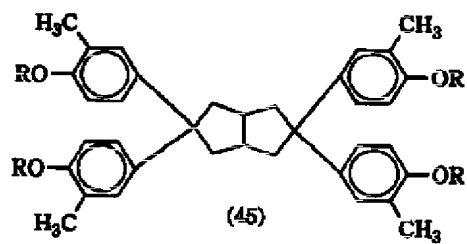
(44)

【0186】

【化113】

【0187】

【化114】

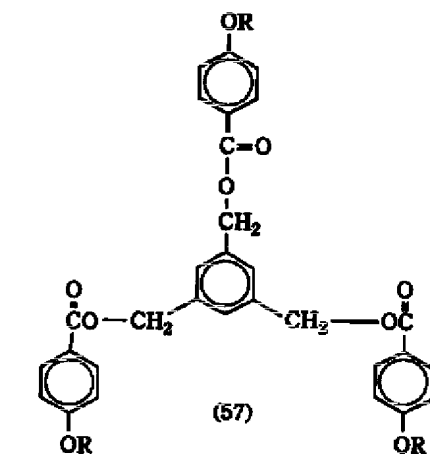
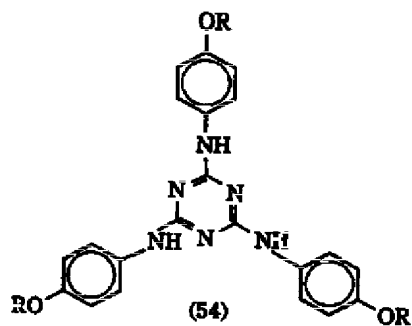
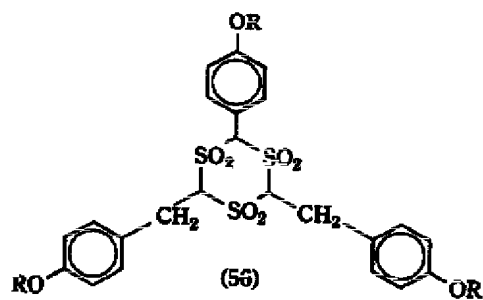
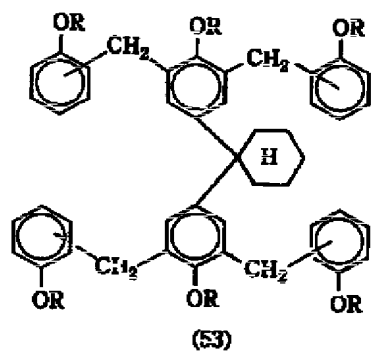
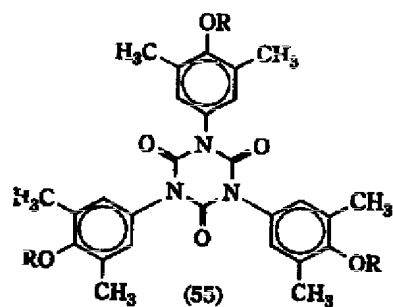
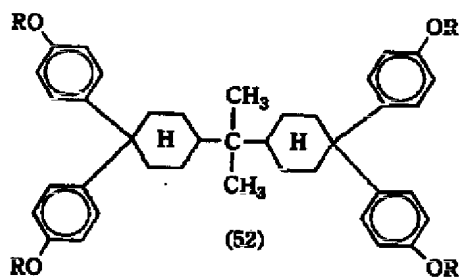


【0188】

【化115】

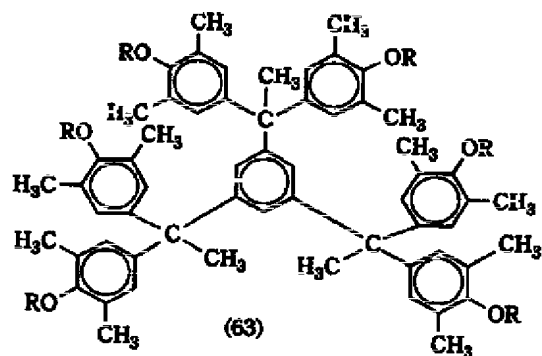
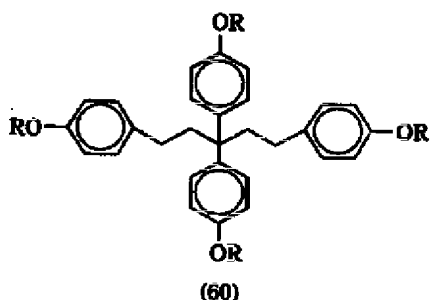
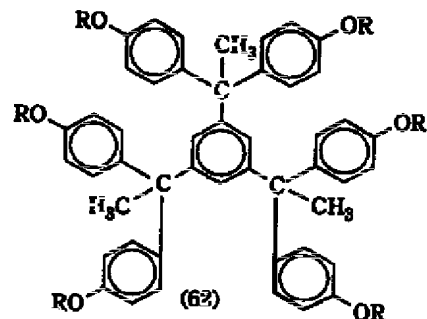
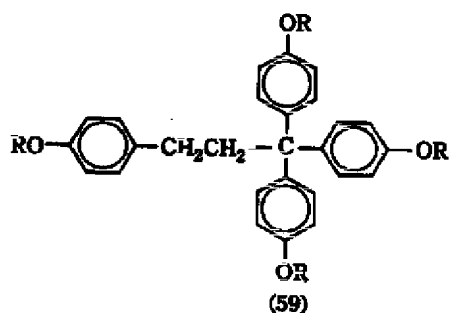
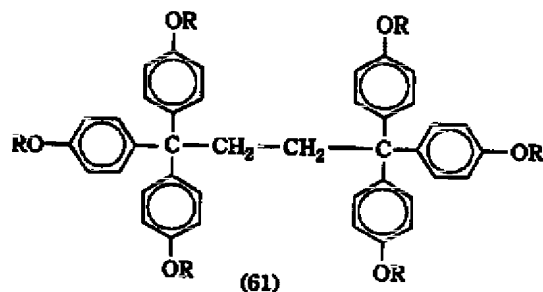
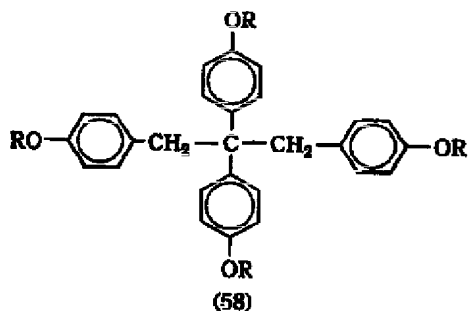
【0189】

【化116】



【0190】
【化117】

【0191】
【化118】



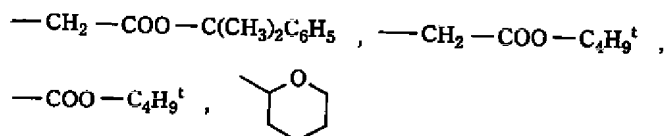
【 0 1 9 2 】

【化1 1 9】

【0193】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0194】

【化120】



【0195】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基は同一の基でなくてもよい。この場合、該溶解阻止化合物の含量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～45重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%である。

【0196】更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合してもよい。そのようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、 α -ポリヒドロキシスチレン、

m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5～30モル%のO-メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5～30モル%のo-アセチル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタ

クリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 α -アルキル化、もしくは α -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0197】所定のモノマーとしては、フェノール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、 o -クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、 m -エチルフェノール、 p -エチルフェノール、 o -エチルフェノール、 p - t -ブチルフェノール、 p -オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、 p -メトキシフェノール、 m -メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、 m -エトキシフェノール、 p -エトキシフェノール、 m -プロポキシフェノール、 p -プロポキシフェノール、 m -ブトキシフェノール、 p -ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、 m -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、 o -クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0198】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、 o -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 o -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 o -ニトロベンズアルデヒド、 m -ニトロベンズアルデヒド、 p -ニトロベンズアルデヒド、 o -メチルベンズアルデヒド、 m -メチルベンズアルデヒド、 p -メチルベンズアルデヒド、 p -エチルベンズアルデヒド、 p - n -ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられ

る。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0199】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、好ましくは5~30重量%である。

【0200】本発明に使用されるその他の成分
本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含むことができる。

【0201】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0202】このフェノール化合物の好ましい添加量は樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0203】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0204】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',

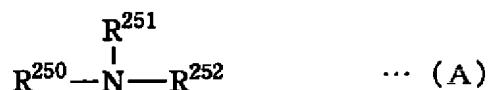
4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラオール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-

トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

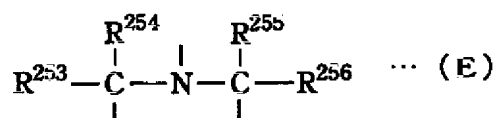
【0205】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0206】

【化121】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0207】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい

具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換

のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0208】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0209】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げ

ることができる。

【0210】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0211】本発明のポジ型感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0212】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローノ.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0213】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0214】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0215】

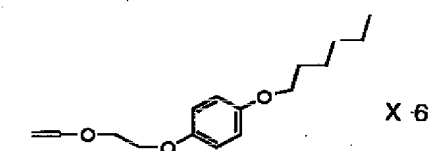
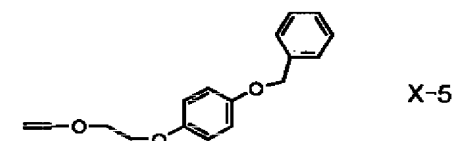
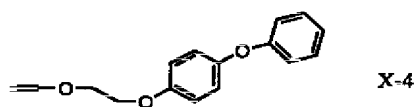
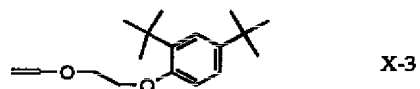
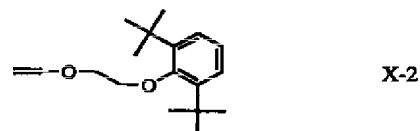
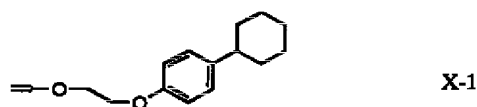
【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔合成例I-1 ビニルエーテルの合成〕p-シクロヘキシルフェノール83.1g（0.5モル）を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150gを加え、さらに水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムブロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて、120℃にて5時間加熱攪拌した。反応液を水洗し、減圧留去にて過剰のクロロレチルビニルエーテルとトルエンを除去した。得られたオイル分から、減圧蒸留により、目的物であるp-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル（X-1）を得た。

〔合成例I-2、3、4、5、6、7、8、9〕合成例I-1と同様にして、以下に示すビニルエーテルX-2、X-3、X-4、X-5、X-6、X-7、X-8、X-9をそれぞれ得た。

【0216】

【化122】



【0217】

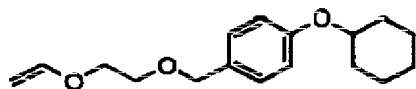
【化123】



X-7



X-8



X-9

【0218】〔合成例II-1〕p-アセトキシスチレン 32.4 g (0.2モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール150mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を汙別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)アルカリ可溶性樹脂R-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は15000であった。

【0219】〔合成例II-2〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)およびスチレンモノマー5.21g(0.05モル)をテトラヒドロフラン100mlに溶解した。窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を

〔合成例III-1〕

合成例II-4で得られたアルカリ可溶性樹脂R-4 20g

テトラヒドロフラン 80ml

合成例I-1で得られたビニルエーテルX-1 6.50g

をフラスコ中で混合し、

p-トルエンスルホン酸 10mg

を添加して、室温下18時間攪拌した。反応液を、超純水5L中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。得られた樹脂を真空乾燥器中で70℃下、12時間乾燥し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-1を得た。

〔合成例III-16〕

合成例II-4で得られたアルカリ可溶性樹脂R-4 20g

続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150mlに溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を汉別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12000であった。

【0220】〔合成例II-3〕p-アセトキシスチレン 32.4g(0.2モル)およびメタクリル酸メチル 7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を汉別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-3を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10000であった。

【0221】〔合成例II-4〕日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(VP8000)をアルカリ可溶性樹脂R-4とした。重量平均分子量は9800であった。

【0222】

【0223】〔合成例III-2~III-15〕下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、合成例III-1と同様にして本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-2~B-15を得た。

【0224】

テトラヒドロフラン 80 ml
 合成例 I-1 で得られたビニルエーテル X-1 6.50 g
 をフラスコ中で混合し、
 p-トルエンスルホン酸 10 mg

を添加して、室温下 18 時間攪拌した。さらに、ピリジン 1.6 g、無水酢酸 1.72 g を添加し、室温下 6 時間攪拌した。反応液を、超純水 5 L 中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。得られた樹脂を真空乾燥器中で 70℃ 下、12 時間乾燥し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B-16 を得た。

に示したアルカリ可溶性樹脂、ビニルエーテル、酸無水物を用い、合成例 III-1 と同様にして本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B-17～B-21 を得た。

【0226】

【表 1】

【0225】〔合成例 III-17～III-21〕下記表 1

樹脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー	酸無水物
B-1	X-1	R-4	—
B-2	X-2	R-4	—
B-3	X-3	R-4	—
B-4	X-4	R-4	—
B-5	X-5	R-4	—
B-6	X-6	R-4	—
B-7	X-1	R-1	—
B-8	X-2	R-1	—
B-9	X-3	R-1	—
B-10	X-4	R-1	—
B-11	X-5	R-1	—
B-12	X-6	R-1	—
B-13	X-7	R-4	—
B-14	X-8	R-4	—
B-15	X-9	R-4	—
B-16	X-1	R-4	無水酢酸
B-17	X-2	R-4	無水酢酸
B-18	X-3	R-4	無水酢酸
B-19	X-4	R-4	無水酢酸
B-20	X-5	R-4	無水酢酸
B-21	X-6	R-4	無水酢酸

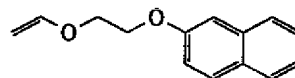
【0227】〔合成例 IV-1～IV-4〕下記表 2 に示したアルカリ可溶性樹脂と、下記式で示されるエチルビニルエーテル (Y-1)、ナフチルオキシエチルビニルエーテル (Y-2)、(ベンジルオキシエトキシ) エチルビニルエーテル (Y-3) を用い、樹脂 C-1～C-3 を得た。

【0228】

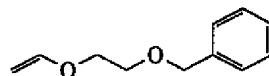
【化 124】



Y-1



Y-2



Y-3

【0229】

【表 2】

樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー
C-1	Y-1	R-4
C-2	Y-2	R-4
C-3	Y-3	R-4
C-4	Y-2	R-1

【0230】（実施例1～21、比較例1～4）

〔感光性組成物の調製と評価〕下記表3に示す各素材をPGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）8gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液

を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.8μmのレジスト膜を得た。

【0231】

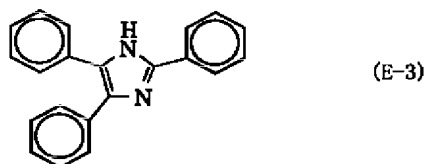
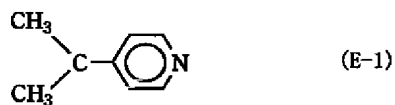
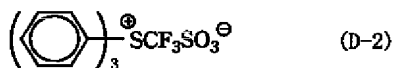
【表3】

	樹 脂	樹脂の量 (g)	光酸発生剤	光酸発生 剤の量(g)	有機塩基	有機塩基の 量(g)
実施例 1	B-1	2.0	A-1-56	0.05	E-2	0.001
実施例 2	B-2	2.0	A-1-3	0.05	E-2	0.001
実施例 3	B-3	2.0	A-4-4	0.05	E-2	0.001
実施例 4	B-4	2.0	A-4-4	0.05	E-2	0.001
実施例 5	B-5	2.0	A-1-3	0.05	E-3	0.001
実施例 6	B-6	2.0	A-1-56	0.05	E-2	0.001
実施例 7	B-7	2.0	A-1-1	0.05	E-2	0.001
実施例 8	B-8	2.0	A-2-3	0.05	E-2	0.001
実施例 9	B-9	2.0	A-3-2	0.05	E-3	0.001
実施例 10	B-10	2.0	A-4-6	0.05	E-2	0.001
実施例 11	B-11	2.0	A-1-3	0.05	E-1	0.001
実施例 12	B-12	2.0	A-2-9	0.05	E-2	0.001
比較例 1	C-1	2.0	D-2	0.05	E-2	0.001
比較例 2	C-2	2.0	D-2	0.05	E-1	0.001
比較例 3	C-3	2.0	D-2	0.05	E-2	0.001
比較例 4	C-4	2.0	D-2	0.05	E-3	0.001
実施例 13	B-13	2.0	A-1-56	0.05	E-2	0.001
実施例 14	B-14	2.0	A-2-6	0.05	E-3	0.001
実施例 15	B-15	2.0	A-2-1	0.05	E-2	0.001
実施例 16	B-16	2.0	A-1-3	0.05	E-2	0.001
実施例 17	B-17	2.0	A-1-1	0.05	E-2	0.001
実施例 18	B-18	2.0	A-1-1	0.05	E-2	0.001
実施例 19	B-19	2.0	A-2-3	0.05	E-1	0.001
実施例 20	B-20	2.0	A-4-4	0.05	E-3	0.001
実施例 21	B-21	2.0	A-1-56	0.05	E-2	0.001

【0232】また、実施例に用いた各光酸発生剤および有機塩基化合物を以下に示す。

【0233】

【化125】



【0234】このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパー（NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後100℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハ上のパターンを走査型電子

顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表3に示す。解像力は0.30μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。得られたレジストパターンを光学顕微鏡あるいはSEMで観察し表面のざらつきを評価した。表面がきれいなものを○、若干ざらつきが観察されるものを△、顕著なざらつきのものを×とした。さらに、耐ドライエッチング性については、通常の方法にてドライエッチを行い、ノボラック樹脂を1.0とした相対値にて評価した。数値が1.0に近づいているものが良好なものとなる。また、パターンプロファイルの矩形性は、露光・現像後SEMにより観察し、以下の基準で評価した。

◎：パターン側壁と基板との角度が90度（即ち、垂直）かつパターン側壁とパターン表面との角度が直角
○：パターン側壁と基板との角度が85～95度（ほぼ垂直）かつパターン側壁とパターン表面との角度がほぼ直角

×：パターン側壁と基板との角度が85度以下あるいは95度以上（テーパあるいは逆テーパ）又はパターン側壁とパターン表面との角が丸い

【0235】

【表4】

	感度 (mj/cm ²)	解像力 (μm)	表面 ザラツキ	ドライエッチング 耐性	パターンプロファ イルの矩形性
実施例 1	22	0.24	○	1.05	○
実施例 2	23	0.25	○	1.10	○
実施例 3	21	0.26	○	1.10	○
実施例 4	22	0.25	○	1.03	○
実施例 5	23	0.25	○	1.02	○
実施例 6	20	0.26	○	1.03	○
実施例 7	19	0.24	○	1.05	○
実施例 8	21	0.25	○	1.10	○
実施例 9	22	0.25	○	1.10	○
実施例 10	20	0.25	○	1.03	○
実施例 11	20	0.26	○	1.02	○
実施例 12	22	0.25	○	1.03	○
比較例 1	28	0.28	×	1.30	×
比較例 2	30	0.29	△	1.30	×
比較例 3	29	0.30	×	1.25	×
比較例 4	32	0.29	×	1.30	×
実施例 13	24	0.27	○	1.13	○
実施例 14	25	0.27	○	1.12	○
実施例 15	24	0.26	○	1.05	○
実施例 16	20	0.24	○	1.10	◎
実施例 17	21	0.24	○	1.08	◎
実施例 18	22	0.24	○	1.05	◎
実施例 19	19	0.24	○	1.07	◎
実施例 20	27	0.24	○	1.05	◎
実施例 21	26	0.24	○	1.07	◎

【0236】表4の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型フォトレジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のフォトレジスト組成物は、不満足なものであった。

【0237】

【発明の効果】本発明によれば、パターンプロファイルの形状、特にパターンの側壁形状のスムーズ性に優れ、ドライエッチング耐性が高く、表面ザラツキの少ない、高感度で高解像力を有する優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物が提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AA09
AB03 AB15 AB16 AB20 AC01
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07
BE10 BG00 CB16 CB17 CB41
CB45 CB52 CC20 FA17
2H096 AA06 AA25 AA26 AA30 BA11
EA02 EA03 EA05 GA08